

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THÈSE

Contribution à l'étude de l'oxyde d'aluminium et de lithium LiAlO_2

DEUXIEME THÈSE

**Les piles à gaz de haute température : électrolyte
de carbonates alcalins fondus**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences
(Mention Sciences appliquées)

par

Francis KLEIN

Licencié ès-Sciences Physiques

Soutenues le 3 Mars 1971 devant la Commission d'Examen

JURY :

Président	:	M.	J. AUBRY
Invités	:	MM.	P. BARRET
		M.	A. SALVADORI
Examineurs	:	MM.	A. HEROLD
		M.	C. GLEITZER

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0024

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'oxyde d'aluminium et de lithium LiAlO_2

DEUXIÈME THÈSE

**Les piles à gaz de haute température : électrolyte
de carbonates alcalins fondus**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
(Mention Sciences appliquées)

par

Francis KLEIN

Licencié ès Sciences Physiques

Soutenues le 3 Mars 1971 devant la Commission d'Examen

JURY :

Président	:	M. J. AUBRY
Invités	:	MM. P. BARRET M. A. SALVADORI
Examineurs	:	MM. A. HEROLD M. C. GLEITZER

1971

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A. O. 5248



ANNEE SCOLAIRE 1970/1971Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Maître de Conférences honoraires : M. PIERRETPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GARNIER	Agronomie
VEILLET	Biologie Animale	NEEL	Chimie Organique Ind.
BARRIOL	Chimie Théorique	BERNARD	Géologie Appliquée
BIZETTE	Physique	* CHAMPIER	Physique
GUILLIEN	Electronique	* GAY	Chimie Biologique
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	STEPHAN	Zoologie
BOLFA	Minéralogie	* CONDE	Zoologie
NICLAUSE	Chimie	* WERNER	Botanique
FAIVRE	Physique Appliquée	EYMARD	Calcul différentiel & Intégral
AUBRY	Chimie Minérale	FELDEN	Physique
COPPENS	Radiogéologie	* GOSSE	Mécanique Physique
DUVAL	Chimie	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
FRUHLING	Physique	HORN	Physique (1er Cycle)
HILLY	Géologie	* ROCCI	Géologie
LE GOFF	Génie Chimique	* Me LUMER	Maths.
SUENER	Physique Expérimentale	DELPUECH	Chimie Physique
CHAPON	Chimie Biologique	Melle HUET	Analyse Supérieure
HEROLD	Chimie Minérale Indust.	BLAZY	Minéralogie Appliquée
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	CAUBERE	Chimie Organique
* MALAPRADE	Chimie	VUILLAUME	Psychophysiologie
MANGENOT	Botanique	ALAIS	Chimie Biologique
GAYET	Physiologie		
HADNI	Physique		
* BASTICK	Chimie		
DUCHAUFOR	Pédologie		

N.....	Mécanique Appliquée
N.....	Méthodes Mathématiques de la Physique
N.....	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	JANOT	Physique P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique	CACHAN	Entomologie appl. (ENSA)
FRENTZ	Biologie Animale	JACQUIN	Pédologie & Chimie agri.
MARI	Chimie (ISIN)	MAINARD	Physique M.P.
DEVOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
VIGNES	Métallurgie	PROTAS	Minéralogie
JURAIN	Géologie C.B.G.	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)	DEPAIX	Probabilités et Statistiques.

MAITRE DE CONFERENCES

MM. VILLERMAUX	Génie chimique	NOVERRAZ	Mathématiques
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	TOURET	Géologie
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	MALENCE	Chimie (ENSIC)
DURAND	Physique	GROSS	Chimie Organique
GRANGE	Physique (ISIN)	LOCHON	Chimie Organique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N.....	Maths. appliquées
CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)	N.....	Mathématiques
HUSSON	Physique (ENSEM)	N.....	Mathématiques
WEISSLINGER	Physique	N.....	Physiologie animale
GERL	Physique (Mines)	N.....	Laiterie (Ecole Lait.)
ROQUES	Chimie Minérale	N.....	Maths. appliquées
FERRIER	Mathématiques	N.....	Pétrographie
GILORMINI	Mécanique fluï. ISIN	N.....	Mathématiques
HILY	Mathématiques P.C.	N.....	Physique (aérotherm.)
CASTRO	Chimie Organique	N.....	ISIN
DEXHEIMER	Botanique		

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DEVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT - RUYER - WEBER - PUJOL - SCHREIBER - GEORGES - MARTIN - WEISBROD.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J. AUBRY

Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy

En hommage respectueux et reconnaissant.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A tous ceux qui me sont chers
En témoignage de toute mon affection.

AVANT - PROPOS

Les recherches que nous nous proposons de décrire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction de Monsieur le Doyen J. AUBRY. La Direction des Etudes et Techniques nouvelles de Gaz de France a bien voulu en assurer la patronage.

Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre Maître, Monsieur le Doyen J. AUBRY, notre profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur A. SALVADORI, Chef des Services Recherches et Développement, Adjoint au Chef du Centre d'Essais et de Recherches n° 1 de Gaz de France, qui a témoigné à notre égard une constante attention.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur P. BARRET, Directeur du Laboratoire de Recherches sur la réactivité des solides de la Faculté des Sciences de Dijon, qui nous a fait l'honneur d'examiner ce travail et a bien voulu se joindre à notre jury de thèse.

Que Monsieur le Professeur A. HEROLD trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre jury.

Nous sommes particulièrement sensible à la présence dans notre jury de Monsieur C. GLEITZER, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui, par ses fructueuses discussions et ses conseils éclairés, nous a beaucoup apporté.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur R. TERREL, Président du Conseil d'Administration des Laboratoires de Réfractaires et Minerais, ainsi qu'à tout le personnel de ces laboratoires, pour l'accueil qu'ils ont bien voulu nous réserver.

Monsieur J. BARON, Directeur des Laboratoires de Réfractaires et Minerais, nous a fait profiter de sa haute compétence en physico-chimie de l'état solide. Qu'il en soit chaleureusement remercié.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Monsieur le Directeur de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française dont l'aide matérielle nous a permis de poursuivre ces recherches.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur GENY, Directeur de la mission "Eau - pollution atmosphérique" du Groupe Wendel-Sidelor, et à Monsieur De FENOYL, Chef du Bureau des études et des travaux électriques de l'Usine Wendel-Sidelor d'Homécourt, dont le concours nous a été très précieux.

Pour l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignée, il nous est agréable de nous souvenir de tous nos camarades de laboratoire et plus particulièrement de nos aînés: P. BOURRET, O. EVRARD, F. JEANNOT, A. MOREAU, P. PERROT, G. POIRSON et R. STREIFF. Puissent-ils trouver ici l'expression de notre chaleureuse sympathie.

Nous remercions enfin pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée, les collaborateurs techniques du laboratoire, le personnel des ateliers de l'E.N.S.I.C. et le secrétariat du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique qui a participé à l'impression de ce mémoire.

INTRODUCTION

La production actuelle d'énergie électrique demeure tributaire de l'utilisation des machines tournantes mues par voie hydraulique ou thermique. Or, dans de nombreux pays, la plupart des sites hydroélectriques ayant été mis en valeur, le développement très rapide de la consommation d'électricité ne peut être assuré que par un accroissement parallèle du nombre des centrales thermiques, qu'elles fonctionnent avec des combustibles classiques ou nucléaires.

Cependant, malgré leur degré élevé de technicité, les machines thermiques conventionnelles sont peu rentables car elles subissent les limitations de rendement issues du théorème de Carnot. Des soucis d'ordre énergétique et par voie de conséquence économique ont amené les grandes puissances industrielles à entreprendre des recherches importantes dans le domaine de la conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique.

Connue depuis le début du XIX^{ème} siècle par les travaux de Sir Arthur Grove, la pile à combustible offre la possibilité séduisante de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible en électricité. Machine, elle ne dépend que d'une source externe de chaleur et échappe ainsi aux mécanismes d'échange calorifique du cycle de Carnot. Ce générateur électrochimique est donc susceptible d'opérer une conversion à des rendements théoriques élevés.

La présente étude ne concerne que les piles à gaz qui fonctionnent à température élevée (500°C - 800°C) et mettent en oeuvre un électrolyte formé de sels fondus.

Ce type de pile présente un intérêt énergétique particulier pour différentes raisons consécutives d'une part à sa température de travail, d'autre part à la possibilité pour elle d'être alimentée par un combustible abondant et bon marché : le gaz naturel.

Aussi, les économistes lui prédisent-ils une vocation industrielle importante :

- production d'énergie électrique à grande échelle
- électrométallurgie, électrochimie, sidérurgie
- transports
- alimentation électrique des grands ensembles urbains etc....

Notre deuxième mémoire de thèse traite des nombreux problèmes théoriques et techniques posés par la réalisation et le fonctionnement de ce nouveau générateur.

A haute température, le choix de l'électrolyte est limité en fait à la classe des carbonates alcalins courants (lithium, sodium, potassium). Ce choix résulte des propriétés électrochimiques des carbonates alcalins fondus (conductibilité, diffusion, transport de charges) et de leur stabilité vis-à-vis des gaz : réactifs et produits de la réaction électrochimique globale.

Mais cet électrolyte possède deux propriétés particulières :

- une grande agressivité chimique, bien connue des minéralistes
- un mouillage excessif de la plupart des matériaux métalliques ou céramiques : les carbonates alcalins fondus sont des sels grimpants. A température de marche de la pile, l'action conjointe dans le temps des deux phénomènes précédents provoque :

- une corrosion rapide de tous les organes de l'élément électrochimique
- une chute du rendement par suite de la diminution du domaine géométrique électroactif (contact triple gaz-électrode-électrolyte) due à la submersion des électrodes par l'électrolyte

et amène finalement la mise hors d'état de la pile.

Le problème posé par l'électrolyte a longtemps entravé l'expérimentation normale de ce type de pile.

Il a fallu attendre 1958 et la publication des travaux de Broers (1) pour que la pile à électrolyte de carbonates alcalins fondus puisse trouver une base technique solide.

Le procédé mis au point consistait à "immobiliser" l'électrolyte par le jeu des forces capillaires dans un réseau solide poreux constitué par un oxyde réfractaire basique : la magnésie. Ce matériau est inerte dans les fontes de carbonates alcalins. La magnésie possède de bonnes qualités diélectriques : le réseau rétenteur permet donc le transport des espèces ioniques sans court-circuiter la pile et son emploi n'introduit qu'une résistance ohmique supplémentaire. La distribution poreuse du réseau est adaptée à la géométrie des électrodes de telle sorte que celles-ci ne reçoivent plus que le film électrolytique nécessaire à l'établissement des processus électrochimiques.

Durant la dernière décade, le principe de la rétention de l'électrolyte, associé au choix de la magnésie comme constituant du réseau poreux, a été retenu par la grande majorité des laboratoires spécialisés. La technique introduite par Broers a fourni ainsi l'assise expérimentale permettant à bon nombre d'études d'être menées à bien.

Toutefois, la magnésie n'est pas le matériau idéal. Elle est faiblement et lentement soluble dans les carbonates alcalins fondus (2). Les ensembles électrolytiques dont elle constitue la base sont toujours mécaniquement fragiles et sensibles aux variations de température.

C'est ainsi que, lors des essais de longue durée, l'on assiste à la dégradation lente du pouvoir de rétention du réseau. Il en résulte une dégénérescence progressive du contact-triple électroactif et la baisse dans le temps de la puissance de sortie de la pile.

Ce constat revêt une grande importance sur le plan économique. En effet, la capacité concurrentielle des piles à gaz dépend de leurs possibilités

d'amortissement, elles-mêmes directement liées à la durée de vie et au maintien à un niveau constant des performances du générateur.

Dans cette perspective, plusieurs chercheurs ont successivement proposé de nouveaux matériaux :

- le spinelle $MgAl_2O_4$ (3)
- l'alundum (4)
- un cermet kaolin-aluminium (5)

Ces diverses solutions ne semblent pas s'être imposées de manière définitive.

Il nous a donc paru intéressant de procéder à un nouvel examen du problème céramique dans une pile à gaz de haute température.

En premier lieu, il s'agissait de définir un composé stable dans les conditions de fonctionnement de la pile puis de nous préoccuper de sa mise en oeuvre en tant que matériau céramique :

- propriétés chimiques
- fabrication
- propriétés à l'état solide

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été établis en liaison avec le Département-piles à combustible- de la Direction des Etudes et Techniques nouvelles de Gaz de France.

CHAPITRE I

DEFINITION ET PROPRIETES D'UN NOUVEAU COMPOSE

CERAMIQUE STABLE

1 - REACTIVITE DE L'ALUMINE DANS LES FONTES DE CARBONATES ALCALINS

I.1 - Hypothèse de travail

L'oxyde de magnésium est le seul oxyde réfractaire industriel qui ne soit pas réactif en milieu carbonates alcalins fondus.

L'oxyde de calcium et les produits chrome-magnésie sont des matériaux céramiques courants qui présentent également un caractère basique marqué. Mais ils ne peuvent trouver aucun emploi car ils ne sont pas stables dans un tel milieu à la température de marche d'une pile à gaz.

En quête d'un nouveau composé céramique pouvant remplacer la magnésie, nous avons pris comme hypothèse que : le produit réactionnel, résultant de l'attaque par les carbonates alcalins fondus d'un oxyde réfractaire qualifié de très acide, pouvait remplir les conditions de stabilité exigées.

Notre problème se plaçant dans une perspective industrielle, il n'était pas possible de nous intéresser à des matériaux trop originaux donc onéreux et difficiles à préparer.

En ce sens, les composés qui dérivent de l'oxyde d'aluminium présentaient toutes les qualités préliminaires requises.

Conformément à l'hypothèse précédente, nous avons donc examiné la stabilité des aluminates alcalins dans les fontes de carbonates alcalins en étudiant la réactivité de l'alumine dans des mélanges eutectiques fondus. Ces derniers constituent le type même d'électrolyte mis en oeuvre dans une pile à gaz.

I.2 - Travaux antérieurs

Les données thermodynamiques de la réaction



fournies par Semenov (6) et Van Velden (7) indiquent une variation d'enthalpie libre négative dont la valeur arithmétique croît quand la température augmente. Elles sont donc en faveur de la formation des aluminates alcalins :

$$\begin{array}{lll} \Delta G^\circ (\text{LiAlO}_2) = - 13 \text{ kcal/mole} & \Delta G^\circ (\text{NaAlO}_2) = - 3,5 \text{ kcal/mole} \approx \Delta G^\circ (\text{KAlO}_2) & \\ (1000^\circ \text{K}) & (1000^\circ \text{K}) & (1000^\circ \text{K}) \end{array}$$

I.3 - Description des essais

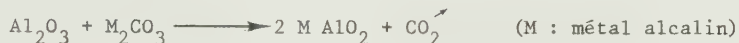
La réactivité de plusieurs mélanges alumine-carbonates alcalins est évaluée par thermogravimétrie continue isotherme ou non isotherme puis par analyse des phases contenues dans le mélange réactionnel après essai (diffraction des rayons X technique des diagrammes de poudre).

Les différents paramètres expérimentaux de l'étude sont :

- réalisation d'une atmosphère d'anhydride carbonique pour prévenir la décomposition des carbonates alcalins fondus
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (rayon moyen : 72 microns) ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (granulométrie inférieure à 0,1 micron)
- Li_2CO_3 seul ou mélange eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$
- rapport molaire initial $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CO}_3} = 1$ ou large excès de carbonates alcalins fondus

- creuset en argent
- température des essais isothermes : 750°C

Nous avons pu constater que, réalisée dans les conditions expérimentales précédentes, la réaction :



est toujours rapide.

Ainsi, pour les échantillons à base de mélange eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, elle débute dès la température de fusion du mélange soit 500°C (*figure 1*).

Pour les échantillons qui ne contiennent que le seul carbonate de lithium, la réaction est initiée à l'état solide (650°C) puis sa vitesse croît très vite dès que le carbonate de lithium forme une phase liquide (*figure 1*).

Dans le cas des essais qui utilisent le mélange eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ dans le rapport molaire initial $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CO}_3^{2-} = 1$, le profil de la courbe expérimentale $\Delta P = f(t)$ évolue considérablement dans la première période de la réaction puis la vitesse de la transformation globale devient décroissante et finalement, en première approximation, constante dans le temps (*figure 2*).

La diffraction des rayons X révèle alors que :

- la première phase de la réaction correspond à la consommation du carbonate de lithium
- l'étape à évolution lente est liée à la réaction à l'état solide d'un mélange très riche en carbonate de sodium avec l'alumine encore non combinée.

Si les essais précédents sont effectués avec un grand excès de mélange eutectique, de telle sorte que les carbonates alcalins restent à l'état liquide en contenant toujours une certaine proportion de carbonate de lithium :

- l'analyse thermopondérale indique que la réaction globale n'est que le fait de la disparition de Li_2CO_3 dans un rapport

$$\text{molaire } \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 1$$

- les deux variétés allotropiques α et γ de l'oxyde double LiAlO_2 sont décelées sur les diagrammes de diffraction X.

Lorsque ce même essai est maintenu pendant plusieurs heures, le mélange réactionnel ne contient plus que la forme γ de l'aluminate de lithium LiAlO_2 .

L'aluminate de lithium gamma apparaît donc comme le composé de synthèse recherché.

II - LES ALUMINATES DE LITHIUM - Données bibliographiques

Le composé LiAlO_2 fut obtenu par Weyberg (8) dès 1906, mais les aluminates de lithium ne font l'objet d'études systématiques que depuis une quinzaine d'années environ (9 à 15).

II.1 - Le système oxyde de lithium-alumine

Le diagramme $\text{LiAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (figure 3) est issu des travaux de Lejus (11). Il comporte :

- le composé LiAlO_2 qui existe sous deux variétés allotropiques α et γ
- l'aluminate de lithium LiAl_5O_8 qui admet une forme ordonnée en-dessous de 1290°C et une forme désordonnée au-dessus de cette température
- une plage de solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_5 + \frac{x}{3} \square \frac{2x}{3} \text{O}_8$ désordonnée
- la phase δ_{Li} qui correspond à la formule $\text{Li}_{20}\text{Al}_{13}\text{O}_{30}$ et dont la structure est quadratique :
 $a = 7,96 \text{ \AA}$
 $c = 11,70 \text{ \AA}$

Son diagramme de diffraction X est très voisin de celui de l'alumine de transition δ . La phase δ_{Li} n'est stable que pour des températures proches du point de fusion de l'alumine alpha.

- le corindon ou $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$

A ce diagramme, il convient d'ajouter pour décrire tout le système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$:

- 1 - une nouvelle variété du composé LiAlO_2 mise en évidence par Torkar, Fritzer et Krishner (15)
- 2 - l'aluminate de lithium Li_5AlO_4 qui est le seul composé défini dans la région du diagramme riche en Li_2O . Il a été préparé par Lehmann et Hesselbarth (14) par réaction de Li_2O sur Al_2O_3 ou LiAlO_2 . Il possède une structure orthorhombique.

II.2 - Les variétés du composé LiAlO_2

$\text{LiAlO}_2-\alpha$

La variété alpha a été obtenue primitivement par réaction à l'état solide à 600°C d'un mélange équimoléculaire $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (11) (13). Actuellement, la forme α est préparée plus facilement par pyrolyse de complexes organiques en-dessous de la température limite de 600°C (16).

La structure de $\text{LiAlO}_2-\alpha$ est rhomboédrique (type $\text{NaFeO}_2-\alpha$) :

$$a = 5,006 \text{ \AA} \quad \alpha = 32^\circ 30' \quad V_{\text{moléculaire}} = 32,205 \text{ \AA}^3 \quad (11)$$

La densité est égale à 3,38. La maille rhomboédrique ne contient qu'un seul groupement LiAlO_2 . L'environnement des cations est du type octaédrique : AlO_6 .

$\text{LiAlO}_2-\gamma$

La structure de la forme γ a d'abord été décrite par une maille cubique (17) (18) puis quadratique (11) (19). En fait, la structure de $\text{LiAlO}_2-\gamma$ est analogue à $\text{NaFeO}_2-\gamma$ et $\text{NaAlO}_2-\gamma$ (groupe spatial $P 4_1 2_1 2$ ou $P 4_3 2_1 2$) et dérive du type de la cristobalite quadratique et pseudo-cubique, forme basse température. Les paramètres du réseau quadratique de la variété $\text{LiAlO}_2-\gamma$ sont :

$$a = 5,171 \text{ \AA} \quad c = 6,295 \text{ \AA} \quad (19)$$

La densité du produit est égale à 2,56. Le volume moléculaire vaut $42,210 \text{ \AA}^3$ (11). La maille élémentaire quadratique contient 4 groupements LiAlO_2 . L'environnement est du type tétraédrique et les ions lithium occupent les lacunes présentes dans l'enchaînement des tétraèdres Al-O_4 .

$\text{LiAlO}_2\text{-KI}$
-----2-----

Cette variété est préparée dans des conditions très particulières : action de Li_2CO_3 à l'état solide ($t = 700^\circ\text{C}$) sur une alumine de structure hexagonale, elle-même obtenue par réaction de la vapeur d'eau ($400^\circ\text{C} - 150 \text{ bars}$) dans un autoclave sur l'aluminium métallique.

Torkar et ses collaborateurs (15) n'ont fourni que les distances réticulaires du diagramme de diffraction X et n'ont pas tenté d'interpréter la structure de $\text{LiAlO}_2\text{-KI}$.

II.3 - Domaine de stabilité des formes α et γ

En théorie, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est réversible mais la réversibilité $\gamma \rightarrow \alpha$ n'est atteinte que dans des conditions expérimentales inhabituelles :

- contrainte mécanique de la forme γ à température ambiante par broyage prolongé suivi d'un recuit à 500°C (11).
- réalisation d'une forte pression (20 à 30 kilobars) à $700^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ (20) (21).

La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ se produit à 900°C (11). Elle s'accompagne d'une variation volumique de LiAlO_2 extrêmement importante : $\Delta V \sim 30 \%$, valeur qui est en bon accord avec celle calculée à partir des constantes cristallographiques. Elle est endothermique.

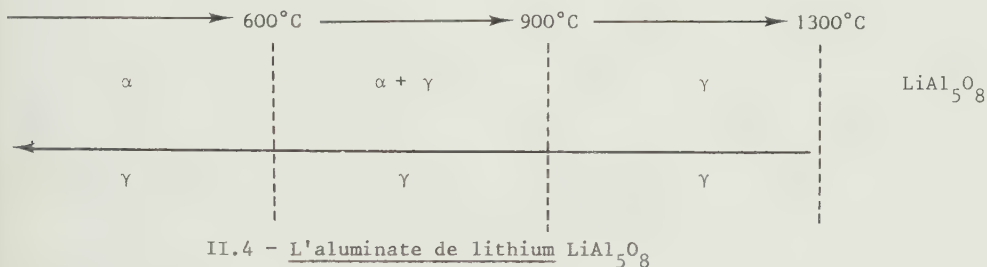
Lors de la préparation du composé LiAlO_2 sous pression atmosphérique, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ débute dès 600°C et sa vitesse croît avec la température entre 600°C et 900°C (point de transformation). La cinétique de cette transformation en-dessous de 900°C a été donnée par Lehmann et Hesselbarth (13), Torkar et ses collaborateurs (15), Kalsova (22) ; elle dépend des réactifs entrant dans la

fabrication de LiAlO_2 .

Par chauffage prolongé, à haute température (1300°C), la variété γ perd de l'oxyde de lithium par sublimation :

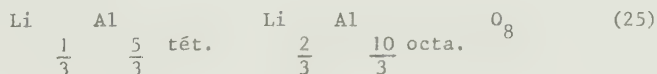


Finalement, dans des conditions expérimentales ordinaires, la stabilité du composé LiAlO_2 peut être schématisée de la façon suivante :



Kordes (23) obtint le composé LiAl_5O_8 en faisant réagir du fluorure de lithium LiF sur de l'alumine. Plus récemment, Debray et Hagenmuller (24) l'ont préparé par réaction de l'alumine à 700°C avec l'hydrure de lithium LiH . Actuellement, l'aluminate LiAl_5O_8 est le plus souvent produit par cuisson de mélanges $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ entre 800°C et 1100°C (11) ou par pyrolyse à l'air de complexes organiques (16). Il peut se former en portant la variété $\text{LiAlO}_2 - \gamma$ au-dessus de 1300°C .

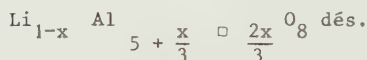
On admet généralement que l'aluminate LiAl_5O_8 appartient à la catégorie des spinelles statistiques :



La forme de basse température est ordonnée et cristallise dans le système cubique simple : $a = 7,908 \text{ \AA}$ (groupe spatial $P 4_3 32$ ou O_6), chaque maille contenant 4 groupements LiAl_5O_8 (11).

La transformation ordre $\rightleftharpoons$ désordre est réversible ; elle a lieu à 1290°C. La forme désordonnée possède une structure du type spinelle cubique faces centrées (11) : $a = 7,925 \text{ \AA}$ (groupe spatial $Fd\bar{3}m$ ou O_h^7).

L'alumine n'est mise en solution solide que dans la forme désordonnée (11) :



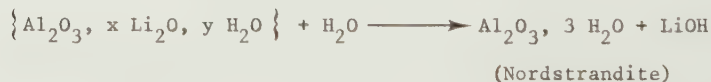
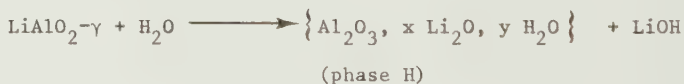
Elle correspond au remplacement dans la structure spinelle de trois ions lithium par un ion aluminium et deux lacunes :



La solubilité de l'alumine est considérable, x pouvant atteindre 50 % (moles).

II.5 - Hydrolyse des aluminates de lithium

D'après Lejus, les aluminates de lithium sont beaucoup moins sensibles à l'action de l'eau que les ferrites et aluminates de sodium correspondants (11). Seule, la variété $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ subit une hydrolyse, les autres aluminates de lithium sont stables :



La phase H possède une structure hexagonale : $a = 5,095 \text{ \AA}$ $c = 22,793 \text{ \AA}$; le rapport $\frac{c}{a}$ est égal à 4,4 et il est voisin du rapport déterminé pour l'alumine β $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3 : \frac{c}{a} = 4$.

La phase H ne peut jamais être obtenue pure, la Nordstrandite étant toujours présente. La composition de la phase H n'a donc pas été déterminée. Sa calcination à haute température conduit à l'aluminate LiAl_5O_8 .

Le trihydrate cristallisé (Nordstrandite) a été signalé pour la première fois en 1956 (26). Sa structure dériverait de celle de la bayerite (27) (28).

Pour Semenov (29), la forme α du composé LiAlO_2 subirait également une hydrolyse en présence d'eau, mais son attaque serait particulièrement lente.

II.6 - Etudes particulières

Plusieurs études ont été consacrées à la détermination des données thermodynamiques :

- entropie et enthalpie du composé LiAlO_2 (30)
- capacité calorifique et entropie des aluminates de lithium (31)
- chaleur et énergie de formation des aluminates de lithium (32)

Il existe également de nombreuses études spectroscopiques IR des aluminates de lithium provoquées par la possibilité pour l'ion Al^{3+} de se trouver dans des sites tétraédriques ou octaédriques (33 à 37).

III - ETUDE DE LA STABILITE DE L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA DANS LES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A GAZ

III.1 - Stabilité dans les mélanges de carbonates alcalins fondus

III.1.1 - Substitution des ions lithium

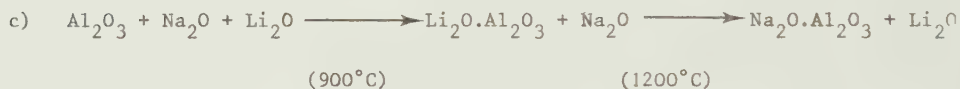
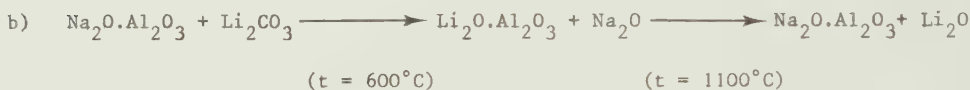
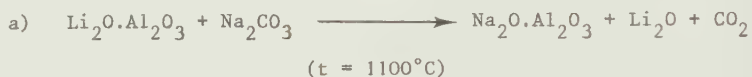
Les mélanges eutectiques sont les électrolytes les plus couramment employés dans une pile à gaz (38) :

- eutectique binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (43 % poids Li_2CO_3) Pf = 500°C
- eutectique ternaire $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (32,5 - 31,5 - 36 % pondéral)
Pf = 393°C

Il convenait donc de définir dans ces électrolytes les limites de stabilité de LiAlO_2 en présence des ions Na^+ et K^+ .

Travaux antérieurs

Maslova (39) a étudié par microscopie, analyse thermique différentielle et diffraction X, les réactions dans le système {aluminat - oxyde - carbonate} du lithium et du sodium. Les principaux résultats obtenus par l'auteur sont résumés par les schémas réactionnels suivants :



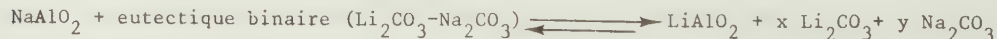
Semenov et Zabolotskii (6) admettent, qu'à 1000^{°K}, la réaction à l'état fondu



la formation de l'aluminat de lithium est toujours prépondérante.

Description des essais

Nous avons voulu examiner l'éventuelle substitution des ions Li⁺ dans le cas d'un mélange électrolytique type d'une pile à gaz. L'étude consiste à évaluer le déplacement de l'équilibre :



en fonction de la température de l'essai (500°C à 1200°C). Le déplacement de l'équilibre est suivi par analyse radiocristallographique des phases en présence.

Les échantillons sont identiques d'un essai isotherme à l'autre. .
Ils correspondent à des mélanges 50/50 (% pondéral) d'eutectique binaire Li_2CO_3 - Na_2CO_3 pulvérulent et d'aluminate de sodium NaAlO_2 obtenu par pyrolyse à 900°C à l'air du complexe organique $\text{Na}(\text{NH}_4)_2 \{ \text{Al} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \}$ (16).

Après homogénéisation, le mélange reçoit une addition liante sous la forme de 1 % (en poids) de camphre préalablement dissous dans du benzène. La pâte obtenue est pressée sous une charge de 1 T/cm^2 puis séchée à l'étuve (120°C) pour éliminer le liant. Le pastillage de l'échantillon confère une cohérence suffisante au réseau solide d'aluminate de sodium pour que celui-ci puisse retenir le mélange de carbonates fondus à haute température.

Le maintien isotherme (24 heures) de l'échantillon s'effectue dans un réacteur en mullite placé dans un four horizontal à résistance de platine. La nacelle d'alumine est doublée intérieurement par une feuille de platine. La décomposition des carbonates alcalins fondus est enrayée par un flux d'anhydride carbonique N-45 (99,995 %) desséché par passages successifs sur des colonnes d'anhydride phosphorique.

Il existe deux variétés allotropiques du composé NaAlO_2 (9) :

- γ forme de haute température à structure quadratique
- β forme de basse température à structure orthorhombique

La transformation $\gamma \rightleftharpoons \beta$ est réversible et se produit à 470°C . Pour éviter la surcharge des clichés de rayons X (diagrammes Seemann-Bohlin), on ne conserve que la forme γ par trempe de l'échantillon à la fin de l'essai.

Les résultats obtenus confirment les données de Maslova :

- à 530°C , LiAlO_2 - γ n'apparaît pas encore sur les clichés
- les raies de LiAlO_2 - γ sont décelées dès 650°C et leur intensité croît jusqu'à 950°C
- à 1150°C , LiAlO_2 - γ n'est plus présent dans l'échantillon.

Quand des essais similaires sont réalisés avec l'eutectique ternaire ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$), ils reproduisent les résultats précédents.

L'aluminate de lithium gamma est donc stable vis-à-vis des ions Na^+ et K^+ dans les conditions de fonctionnement d'une pile à gaz.

III.1.2 - Solubilité de l'aluminate de lithium gamma dans les carbonates alcalins fondus

Analyse thermique simple

Les mélanges $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ - eutectique (binaire ou ternaire) des carbonates alcalins fondus sont portés à 700°C - 800°C sous atmosphère de CO_2 puis le diagramme de phases solide-liquide est déterminé par enregistrement de la courbe de refroidissement.

L'appareil d'analyse thermique simple utilisé dans cette étude est décrit dans l'annexe n° 1.

L'étalonnage de l'appareil est effectué par l'analyse thermique des seuls mélanges eutectiques. La précision de la mesure est affinée par des essais successifs portant sur la détermination des capacités calorifiques adéquates du creuset et de la masse de carbonates alcalins fondus.

Nous avons employé deux types de creuset :

- un creuset en graphite de qualité standard dont la surface externe est protégée par un film d'alumine projetée par schoopage afin de mieux résister à l'attaque de CO_2 (équilibre de Boudouard) :



Le graphite est le matériau le plus approprié en milieu carbonates alcalins fondus : il est chimiquement inerte et ne fournit pas le phénomène des sels grimpants. Par contre, il devient rapidement poreux aux carbonates fondus entre 700°C et 800°C .

- un creuset en acier Sirius-3 (*) doté d'une collerette en graphite pour bloquer la montée des sels grimpants.

Nous avons remarqué que la fusion du mélange doit être réalisée obligatoirement sous CO_2 . En effet, si, pour des raisons de commodité de manipulation, le mélange est pré-fondu à l'air, les courbes de refroidissement sont anormales lors de la mesure sous CO_2 proprement dite : surfusion de l'ordre de 2 à 3 degrés, palier eutectique trop court. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par la décomposition partielle des carbonates fondus à l'air.

L'analyse thermique simple des mélanges $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ / eutectique n'indique aucune solubilité de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ quels que soient les paramètres variables de l'étude : concentration, temps, température.

(*) Remarque

Janz (40) a montré que l'on peut stabiliser la corrosion des aciers inoxydables dans les bains de carbonates alcalins fondus. Après passivation, le potentiel de corrosion de ces aciers est compris entre ceux du platine et de l'argent.

Analyse thermique différentielle

Dans cette méthode, les creusets utilisés sont en acier Sirius-3.

La sensibilité de l'appareil a été déterminée préalablement par étude de l'effet de la variation de la composition initiale du mélange de carbonates alcalins. On décèle aisément un ajout de 1 % (en poids) de Na_2CO_3 dans l'eutectique binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$.

Par l'étude des mélanges $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ / eutectique, le corps de référence est constitué par 1 gramme d'aluminate de lithium ; le creuset de travail contient 1 gramme du mélange étudié.

Encore une fois, cette technique ne nous a permis de déceler un quelconque signe de solubilité de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ dans les carbonates alcalins fondus.

Analyse chimique

Un tube de nickel est obturé à son extrémité inférieure par une toile de nickel. Le tube repose sur un creuset de platine. L'ensemble est placé dans un four vertical sous atmosphère de CO_2 .

On introduit dans le tube de nickel une petite quantité d'aluminate de lithium gamma (granulométrie supérieure à 400 microns) puis le mélange solide eutectique de carbonates alcalins.

A la fonte des carbonates, le liquide passe lentement sur l'aluminate avant de s'écouler à travers le filtre que constitue la toile de nickel. La phase liquide est finalement recueillie dans le creuset en platine.

Après refroidissement, le contenu du creuset est pesé puis mis en solution. La concentration des ions aluminium présents dans le filtrat est déterminée par colorimétrie à l'ériochrome - cyanine.

Plusieurs essais de ce type ont été effectués à 650°C . La concentration moyenne de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ solubilisé dans l'eutectique binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ s'établit à :

0,25 % pondéral

La solubilité de l'aluminate de lithium est donc très faible et elle se situe en-dessous du seuil de détection des méthodes d'analyse thermique simple ou différentielle.

Lors de son écoulement, l'eutectique de carbonates fondus entraîne avec lui des particules très fines d'aluminate solide non solubilisé. Donc la valeur de la solubilité, trouvée égale à 0,25 % pondéral, est une valeur par excès. La solubilité de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ est probablement inférieure à la valeur précédente.

III.2 - Stabilité structurale

La transformation, théoriquement réversible, des deux variétés allotropiques du composé LiAlO_2 s'opère avec une variation volumique considérable ($\Delta V \sim 30\%$)

qui, si elle avait lieu, rendrait l'aluminate de lithium gamma impropre à toute utilisation céramique dans une pile à gaz.

III.2.1 - Essais de longue durée

Plusieurs ensembles électrolytiques (*) confectionnés à partir d'aluminate de lithium gamma ont été testés dans les piles à combustible de Gaz de France. Dans ces essais, les piles étudiées fonctionnent en continu durant plusieurs semaines.

Après démontage des piles, nous avons pu procéder à une analyse radiocristallographique de l'électrolyte. En aucun cas, la variété α n'apparaît.

(*) Remarque

Un ensemble électrolyte comprend l'électrolyte et les deux électrodes:

- pâte électrolytique moulée à chaud avec les deux électrodes
- réseau céramique poreux imprégné de carbonates fondus sur lequel sont liées les deux électrodes par des techniques diverses (frittage, schoopage, etc...)

III.2.2 - Contraintes mécaniques

En écartant le cas expérimental des très hautes pressions, nous avons vu que la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ a été obtenue par Lejus (cf. paragraphe 2.3) par broyage prolongé à température ambiante de la variété γ suivi d'un recuit à 500°C. Cet auteur n'ayant pas précisé les conditions techniques nécessaires pour atteindre la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$, nous avons voulu examiner l'incidence des contraintes mécaniques sur la stabilité de $\text{LiAlO}_2-\gamma$.

Vibro-broyeur

Cet appareil permet une réduction granulométrique des matériaux céramiques particulièrement rapide et efficace. Un aluminate de lithium d'une granulométrie de l'ordre de 100 microns y est réduit, par exemple, à 1 micron environ, en moins d'une minute.

L'échantillon étudié a subi une dizaine de réductions successives dans le vibro-broyeur.

Broyeur à boulets

Il est entièrement en agate. Le broyage est maintenu pendant 48 heures. Toutes les 8 heures environ, le broyeur est arrêté et la pellicule d'aluminate qui recouvre la paroi de l'appareil est décollée puis homogénéisée avant d'être réintroduite dans le broyeur.

Mortier automatique en agate

Pour cet appareil, le mode de broyage utilisé est identique à celui du broyeur à boulets.

Le recuit est réalisé à l'air à la température de 500°C pour tous les échantillons ; la durée du recuit est de 1,3 et 7 jours. L'échantillon est finalement analysé par voie radiocristallographique (clichés Debye-Scherrer et Seemann-Bohlin).

La variété α apparaît pour les trois types de poudre broyée sous la forme de raies de faible intensité et toujours floues et larges. Tous les clichés de diffraction X ont été dépouillés à l'aide d'un photo-densitomètre. Une simple comparaison qualitative de l'intensité des raies des deux variétés α et γ montre que :

- la variété γ reste toujours présente dans le mélange
- la durée du recuit n'influence pas les résultats.

En définitive, la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ s'effectue partiellement et pour des contraintes mécaniques très importantes. Elle ne peut pas avoir lieu lors d'une réduction granulométrique courante ou de la mise en forme céramique de $\text{LiAlO}_2-\gamma$.

III.3 - Stabilité en présence des matériaux d'électrode

III.3.1 - Les oxydes semi-conducteurs

Les anodes métalliques (Ni, Co, Pt, Pd, etc...) ne peuvent pas conduire à une quelconque réactivité avec $\text{LiAlO}_2-\gamma$ en milieu réducteur.

Dans notre étude, il ne convenait donc d'examiner que le comportement de l'aluminat de lithium gamma à température de fonctionnement d'une pile en présence des semi-conducteurs qui composent la majorité des cathodes actuelles : NiO, Li₂O-NiO, CuO, CuO-Ag, Li₂O-CuO, ZnO, ZnO-Ag, LiNiO₂-LiFeO₂, etc..

Nous avons étudié la stabilité de LiAlO₂-γ au contact des matériaux suivants :

NiO ; Li₂O-NiO (15 % moles Li)

CoO ; Li₂O-CoO (12 % moles Li)

CO₃O₄ ; ZnO ; CuO

- l'oxyde de nickel dopé par les ions lithium est obtenu par cuisson à 800°C d'une pâte résultant du mélange d'une solution de lithine LiOH à un hydroxyde de nickel Ni (OH)₂ précipité par évaporation d'ammoniac du complexe Ni(NH₃)₆ (OH)₂

- l'oxyde de cobalt est préparé par réduction ménagée à 500°C de l'oxyde salin CO₃O₄ dans un saturateur H₂-H₂O. Le semi-conducteur Li₂O-CoO est fabriqué d'une façon identique par réduction partielle du mélange pâteux Co₃O₄-LiOH.

Le matériau d'électrode étudié est mélangé intimement avec un aluminat de lithium gamma d'une granulométrie inférieure à 40 microns. L'ensemble est ensuite pastillé (1 T/cm²) puis finalement porté à l'air à 750°C durant trois jours.

Les échantillons résultant de l'utilisation de CoO ou Li₂O-CoO sont étudiés dans les conditions de stabilité de CoO (saturateur H₂-H₂O ; 500°C).

Après l'essai, le mélange réactionnel est analysé par voie radio-cristallographique (diagrammes Seemann-Bohlin) : détermination des phases en présence et surveillance du paramètre cristallin des constituants initiaux. Dans le cas particulier des matériaux semi-conducteurs à base de cobalt ou de nickel, l'analyse des phases est améliorée en éliminant les éléments Ni ou Co du mélange réactionnel :

- réduction totale à 450°C sous 1 atmosphère d'hydrogène
- attaque sélective des particules métalliques de nickel ou de cobalt par des solutions brome-méthanol.

Quel que soit le matériau d'électrode étudié, nous n'avons jamais décelé l'apparition d'une nouvelle phase ou une mise en solution solide d'un constituant dans l'autre. L'aluminate de lithium gamma est donc stable vis-à-vis des matériaux d'électrode (*).

En fait, les résultats précédents ne constituent qu'une approche de ce problème car ils ne correspondent pas à la simulation réelle du fonctionnement d'une pile à combustible. En effet, il faut encore tenir compte de :

- la présence des carbonates alcalins fondus
- du paramètre durée de fonctionnement de la pile qui est particulièrement important.

Sur la base des deux critères précédents, un examen plus approfondi sera donné dans le paragraphe suivant.

(*) *Le cas de l'oxyde de nickel fait l'objet d'un développement détaillé dans le troisième chapitre.*

III.3.2 - Le cas des cathodes en argent

1 - Corrosion de l'argent

L'argent demeure le meilleur catalyseur cathodique que l'on puisse mettre en oeuvre dans une pile à électrolyte de carbonates alcalins fondus. Dans ce cas, l'électroréduction du mélange gazeux comburant — oxygène ou air additionné d'anhydride carbonique (dépolarisant cathodique) — s'effectue pratiquement sans polarisation.

Les cathodes des piles à gaz sont donc souvent réalisées en argent ou en un mélange de celui-ci avec des oxydes semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc ZnO ou l'oxyde de cuivre CuO.

Toutefois, ce métal présente, au contact des fontes de carbonates alcalins, une corrosion appréciable dont l'origine est complexe. Celle-ci, en effet, est fonction de nombreux paramètres expérimentaux (41) :

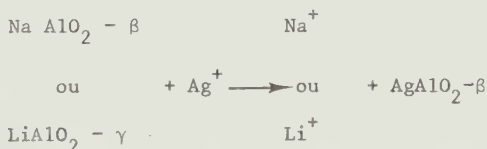
- température - pO_2 de l'électrolyte - temps
- charge appliquée à la pile
- solubilité dans le bain puis pression partielle, au-dessus de ce bain, de l'oxygène et de l'anhydride carbonique.
- déséquilibre de potentiel dans la cathode due à sa forme géométrique et à sa profondeur d'immersion dans l'électrolyte.

D'une façon schématique, cette corrosion se traduit finalement par l'existence conjointe d'ions Ag^+ et d'argent métallique Ag^0 dans les carbonates alcalins fondus. Elle se stabilise dans le temps à une concentration donnée d'ions Ag^+ et de métal Ag^0 , concentration qui dépend des différents facteurs énumérés ci-dessus.

Ce phénomène a fourni matière à de nombreux travaux.

2 - Etat du problème

Thilo et Gessner ont mis en évidence l'existence d'un aluminat d'argent $AgAlO_2-\beta$ (42) (43). Or, précisément, ces deux auteurs l'ont préparé par réaction des sels d'argent fondus sur les aluminates alcalins :



Donc, dans l'électrolyte d'une pile à gaz, il existe une possibilité d'interaction entre les ions Ag^+ issus de la corrosion cathodique et l'aluminat de lithium gamma qui constitue la base céramique du réseau rétenteur.

L'aluminat d'argent $AgAlO_2-\beta$ étant stable à la température de marche d'une pile à gaz en présence du mélange gazeux comburant, on pourrait craindre à priori :

- une dénaturation progressive du réseau rétenteur par formation soit de solutions solides $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma/\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$, soit directement d'aluminate d'argent au fur et à mesure de l'avancement de la corrosion de la cathode.
- une corrosion continue dans le temps puisque les ions Ag^+ seraient continuellement consommés dans la formation de l'aluminate d'argent ou de ses solutions solides avec l'aluminate de lithium.

Il s'avérerait donc nécessaire de déterminer la stabilité de l'aluminate de lithium gamma en présence des ions Ag^+ .

3 - Préparation et propriétés de l'aluminate d'argent

Nous avons préparé $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ en appliquant le mode opératoire préconisé par Thilo et Gessner (42) :

- réaction à 300°C durant 24 heures du nitrate d'argent fondu en large excès sur l'aluminate de lithium gamma. Le réacteur est une ampoule en pyrex, scellée pour préserver le mélange réactionnel de l'action de la vapeur d'eau ambiante.
- reprise à l'eau, lavage répété puis filtration du résidu réactionnel.

L'aluminate d'argent se présente sous la forme d'une poudre gris-blanc. C'est un produit photosensible et qui fournit le phénomène de thermochromie. Quels que soient les soins apportés dans sa fabrication et sa préservation, il contient toujours des traces d'argent métallique qui lui confèrent cette couleur grise d'intensité variable.

Il est stable et ne s'hydrolyse pas dans les solutions aqueuses dont le ph est compris entre 2 et 7.

Il est soluble dans les solutions salines concentrées et dans les solutions nitrique ou sulfurique diluées.

En milieu oxydant, l'aluminate d'argent ne se décompose que vers 800°C en donnant une alumine de transition et de l'argent. Inversement, il est réduit dès 80°C par l'hydrogène.

Sa densité est de 5,4₁ g/cm³. Thilo et Gessner ont montré par examen spectroscopique infra-rouge que l'environnement des ions Al³⁺ est du type tétraédrique. Par contre, ces auteurs n'ont pas fourni la structure de AgAlO₂-β.

Nous donnons dans la figure 5 les diagrammes Seemann-Bohlin (CoK_α) des aluminates d'argent et de lithium.

Les distances réticulaires d(A)^o des deux diagrammes sont fournies dans le tableau I (*)

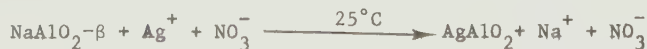
(*) Remarque Les distances réticulaires et les intensités que nous avons établies pour le diagramme de diffraction X de l'aluminate d'argent diffèrent quelque peu des valeurs fournies par Thilo et Gessner.

De la même façon, nous avons observé dans les diagrammes Seemann-Bohlin de AgAlO₂-β des raies qui n'avaient pas été signalées par les deux auteurs précédents.

4 - Etude des composés (Li_{1-x}Ag_x)AlO₂

α - Préparation dans des solutions salines concentrées

Thilo et Gessner ont pu préparer toute la gamme des solutions solides (Na_{1-x}Ag_x)AlO₂, avec 0 ≤ x ≤ 1, par action de solutions suffisamment concentrées de nitrate d'argent (c > 0,4 M à 0,5 M) sur l'aluminate de sodium NaAlO₂-β :



Dans ces conditions, l'aluminate de sodium ne s'hydrolyse pas et son réseau retient des quantités croissantes d'argent dans le temps. La formation de ces solutions solides est particulièrement lente : AgAlO₂-β ne serait atteint qu'après 12 semaines environ.

Nous avons repris la méthode de préparation précédente en l'étendant au cas de l'aluminate de lithium gamma. Le mode opératoire est le suivant :

- agitation lente et permanente à température ambiante de 2 grammes d'aluminate de lithium gamma dans 100 ml d'une solution de nitrate d'argent 5 M.
- en fin d'essai, filtration et lavage à l'eau du résidu solide
- dessiccation
- analyse radiocristallographique
- détermination de la teneur en argent par la méthode de Volhard :
 - dissolution en milieu nitrique concentré (6 N)
 - volumétrie des ions Ag^+ par le thiocyanate de potassium en présence d'alun de fer comme indicateur.

Les résidus pulvérulents obtenus présentent une couleur brune. Ils contiennent de faibles quantités d'argent qui sont déjà décelables sur les clichés de diffraction des rayons X à cause du numéro atomique élevé de cet élément.

L'évolution du paramètre x des solides $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ en fonction du temps de réaction est donnée dans le tableau ci-dessous :

Temps de réaction (heures)	Ag (% pondéral)	x(moles %)
4	7.33	4.8
8	8.63	5.7
12	10.35	7.0
18	10.55	7.2
48	12.51	8.6
96	12.95	9.0

Les variations de la fonction $x = f(t)$ s'opèrent à une vitesse dx/dt constamment décroissante. Cette vitesse devient pratiquement nulle après vingt heures de réaction environ (*figure 4*).

Cette méthode de préparation ne conduit qu'à la formation de composés très riches en lithium ; la valeur limite de x est de l'ordre de 10 % (moles). Le chauffage des mélanges réactionnels $\text{LiAlO}_{2-y}/\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ (5 M) ne peut pas être utilisé pour améliorer la valeur de la vitesse de formation car il provoque une précipitation trop importante d'argent métallique.

Pourtant, Thilo et Gessner avaient observé une vitesse beaucoup plus élevée dans le cas de l'aluminate de sodium. Ainsi, dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres, ces auteurs obtenaient par exemple :

t (heures)	7	24
x (moles %)	10	50

Inversement, les composés $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlO}_2$ rétrocèdent facilement les ions Ag^+ qu'ils contiennent.

Traités à froid dans une solution aqueuse brome-bromure de sodium tamponnée par de l'acétate de sodium (ph $\sim$ 4 à 5), ils se décolorent en quelques minutes (brun $\rightarrow$ blanc). L'analyse radiocristallographique du résidu solide de couleur blanche qui résulte d'un traitement de 30 minutes, indique que ce dernier n'est constitué que d'aluminate de lithium gamma. Celui-ci ne contient plus d'argent même à l'état de traces (photocolorimétrie à la dithizone).

La mise en oeuvre d'une solution tampon-acétique



conduit à une élimination beaucoup plus lente des ions Ag^+ . Ainsi, le résidu solide de composition initiale $x = 9,0\%$ (moles) n'est ramenée à l'état d'aluminate de lithium gamma qu'après 6 heures de traitement, le mélange réactionnel étant porté à l'ébullition.

Nous avons pu vérifier que les composés $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ ne s'hydrolysent pas. Leur tenue est donc analogue à celle de l'aluminate d'argent pur. L'entrée des ions Ag^+ dans le réseau quadratique de l'aluminate de lithium gamma stabilise celui-ci vis-à-vis de l'action de l'eau.

Examen radiocristallographique

L'évolution structurale des composés $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ quand x varie est illustrée par les diagrammes de *la figure 6* (enregistrements photo-densitométriques de diagrammes Seemann-Bohlin - Co K_α - chambre de 240 mm).

Une nouvelle fois, les phénomènes observés pour LiAlO_2 - γ sont sensiblement différents de ceux rencontrés dans le cas de NaAlO_2 - β . Thilo et Gessner avaient constaté que :

- 1 - pour $0 \leq x \leq 10$ (moles %), le diagramme de diffraction obtenu est pratiquement identique à celui de NaAlO_2 - β pur.
- 2 - pour $x > 10$ (moles %), le système de raies de la solution solide s'apparente à celui de AgAlO_2 - β .

Le cas des composés $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ est nettement plus complexe et les résultats obtenus ne militent pas en faveur de la formation d'une solution solide :

A - L'action des ions Ag^+ provoque tout d'abord l'apparition de raies n'appartenant pas aux diagrammes de LiAlO_2 - γ et AgAlO_2 - β . Ces raies sont toujours de faible intensité. Elles sont désignées par les lettres A, B, C, D, E dans *la figure 6*. Leur nombre croît quand le paramètre x augmente. Leur distance réticulaire est fixe :

Raie	A	B	C	D	E
$d(\text{\AA})$	3.81	3.53	3.08	2.50_4	2.22_7

Plusieurs de ces raies correspondent à des pics de diffraction parmi les plus intenses de la phase H ; les valeurs des distances réticulaires sont en bon accord avec celles fournies par Lejus (11) :

Expérimental		Phase H (d'après Lejus)		
raie	d(A)	hkl	d(A)	I
A	3,81	10.1	3,81	F
D	2,50 ₄	11.2	2,49 ₂	F
E	2,22 ₇	11.5	2,226	m

Donc, contrairement aux observations expérimentales de Thilo et Gessner établies pour $\text{NaAlO}_2\text{-}\beta$, l'aluminate de lithium gamma subit une hydrolyse partielle dans les solutions concentrées de nitrate d'argent.

B - Conjointement, on peut déceler plusieurs raies du système de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$. Elles sont également de faible intensité.

C - La partie la plus intéressante des diagrammes de la figure 6 est celle qui est obtenue pour des angles de Bragg compris entre 17° et 22° . C'est son examen qui permet de caractériser la réactivité des ions Ag^+ .

Dans cette fraction des diagrammes, on doit trouver à priori les raies suivantes :

$\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$				$\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$		
h k l	d(A)	I		Raie n°	d(A)	I
-	-	-	a	5	2.73 ₅	F
102	2.69 ₂	F	b	6	2.70 ₅	F
200	2.59 ₃	F	c	7	2.59 ₂	TF
-	-	-		8	2.54 ₅	f

La raie d'indice hkl 200 de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ est confondue avec la raie n° 7 de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$.

Il est difficile de distinguer la raie d'indice hkl 102 de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ de la raie n° 6 de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ (modification du profil de la raie unique).

Les composés $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ sont caractérisés par l'évolution de deux groupes de raies dans l'intervalle $17^\circ - 22^\circ$:

1 - trois raies désignées a, b, c dans la figure 6, qui possèdent une distance réticulaire fixe :

a correspond à la raie n° 5 ($d = 2.73_5 \text{ \AA}$) de AgAlO_2 - β . L'intensité de cette raie croît avec la teneur en argent du composé.

b et c peuvent s'apparenter à des raies appartenant au diagramme des deux aluminates. Mais le rapport des intensités de b et c est bien celui des raies d'indice 102 et 200 de LiAlO_2 - γ .

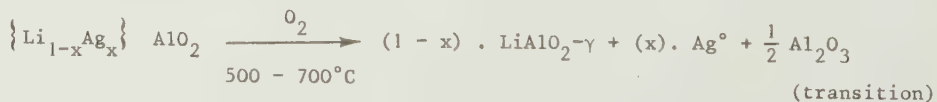
2 - deux raies appelées M et N dont l'intensité et la distance réticulaire sont variables :

$d(\text{\AA})$ M	$d(\text{\AA})$ N	x (moles %)
2.76_1	2.67_6	4.8
2.77_2	2.67_9	5.7
2.77_9	-	7.0

Ces deux raies disparaissent quand la concentration d'argent dans le solide dépasse 7,0 % (moles).

β - Miscibilité à 700°C des aluminates d'argent et de lithium

Préparées à froid dans des solutions salines concentrées, les composés $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ ne sont pas stables quand ils sont portés à la température de marche d'une pile à gaz :



Nous avons donc été amené à examiner l'interaction de ces deux aluminates à l'état solide.

Les essais sont conduits de la façon suivante :

- réalisation d'un mélange intime des deux aluminates, dans la proportion molaire retenue, par broyage prolongé dans un mortier d'agate.
- maintien de l'échantillon à 700°C durant 78 heures en présence d'air
- trempe et homogénéisation du mélange pulvérulent toutes les 24 heures
- analyse radiocristallographique finale.

Cette étude dépend de deux facteurs expérimentaux dont l'existence interdit toute analyse quantitative du phénomène :

- la faible décomposition de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ qui est une fonction linéaire de la durée du maintien isotherme de l'échantillon
- la température de 700°C, imposée par la décomposition de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ (800°C), est trop basse pour assurer une diffusion correcte des deux réactifs. Quand la miscibilité des deux oxydes doubles peut être totale, la complétion de la réaction exige des délais très longs.

Les figures 7 et 8 illustrent les étapes significatives de ces essais sous la forme des enregistrements photo-densitométriques de diagrammes Seemann-Bohlin (rayonnement Co K_α - chambre de 240 mm).

Solubilité de l'aluminate d'argent dans l'aluminate de lithium

Les diagrammes de diffraction des rayons X, établis pour des mélanges initiaux à 5 % et 10 % (moles) d'aluminate d'argent (figure 7), indiquent que :

- les raies obtenues correspondent aux systèmes des deux aluminates sans modification des distances réticulaires ou des intensités.

- exceptée la raie C ($d = 3,08 \text{ \AA}$), il n'apparaît pas les raies caractéristiques décrites dans le paragraphe précédent.

- on peut déceler une nouvelle raie de très faible intensité désignée par la lettre G.

La solubilité à 700°C de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ dans $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ est donc vraisemblablement très faible.

Solubilité de l'aluminate de lithium dans l'aluminate d'argent

L'aluminate de lithium est soluble dans l'aluminate d'argent jusqu'à des teneurs de l'ordre de 30 % (moles). Au-dessus de cette concentration, les diagrammes de diffraction révèlent un état biphasé (*figure 8*).

La formation des composés $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{AlO}_2$ riches en argent est caractérisée par :

A - l'existence d'un groupe de raies supplémentaires qui ne correspondent pas à des pics de diffraction des deux aluminates purs et qui sont désignées par les lettres R, S, T, V, Y, Z dans la *figure 8*. Ces raies sont facilement décelables, malgré leur faible intensité, car elles apparaissent comme un dédoublement de certaines raies de $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ ou $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$:

x (moles %)	$d \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{) R}$	$d \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{) S}$	$d \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{) T}$	$d \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{) U}$	$d \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{) V}$	$d \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{) Z}$
90	2.30 ₄	1.738	-	-	1.541	1.769
70	"	"	1.873	1.618	"	-
50	"	"	-	-	"	1.769
	$\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$	$\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$	$\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$	$\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$	$\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$	$\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$
	raie n°10	raie n°15	hkl 212	raie n°17	raie n°19	raie n°15
	$d = 2.29_2 \text{ \AA}$	$d = 1.749 \text{ \AA}$	$d = 1.864 \text{ \AA}$	$d = 1.609 \text{ \AA}$	$d = 1.531 \text{ \AA}$	$d = 1.749 \text{ \AA}$

B - La raie supplémentaire C ($d = 3,08 \text{ \AA}$)

5 - Conclusion

Les résultats de l'étude précédente sont insuffisants pour permettre une explication du système Ag - Li - Al - O. Néanmoins, ils sont caractéristiques de l'intervention des ions Ag^+ .

Nous les avons donc utilisés dans l'examen radiocristallographique d'échantillons d'aluminate de lithium gamma prélevés lors des essais suivants :

a - Simulation du fonctionnement d'une pile à gaz

Un creuset d'argent contenant :

- 30 à 40 cm^3 d'eutectique ternaire des carbonates alcalins
- 1 gramme d'aluminate de lithium gamma et la quantité molaire équivalente d'argent pulvérulent.

est placé dans un four à la température de 700°C durant 15 jours. Le réacteur du four est balayé par un flux d'anhydride carbonique N-45 (99,995 %). Dans ces conditions, l'acidité des carbonates alcalins fondus est maximale ($p\text{O}^{2-} = 6$). Dubois (44) a montré que, pour une telle valeur du $p\text{O}^{2-}$, la corrosion de l'argent est conjointement maximale.

b - Cathode d'une pile à gaz expérimentale

Après démontage d'une pile à gaz expérimentale ayant fonctionné pendant plusieurs semaines dans les laboratoires de Gaz de France, et dont la cathode était constituée initialement d'un mélange CuO-Ag, nous avons pu procéder à l'échantillonnage de son réseau rétenteur en aluminate de lithium gamma :

- prélèvement de la pellicule de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ qui est directement au contact de la surface de la cathode.
- prélèvement au hasard dans la masse du réseau rétenteur.

Finalement, les échantillons issus des deux essais précédents sont soit broyés dans un mortier d'Abiche, soit pulvérisés dans un vibro-broyeur. L'analyse radiocristallographique de la poudre recueillie est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à compteur :

- rayonnement CoK_α
- vitesse angulaire d'exploration : $1^\circ/20 \text{ mm}$

En aucun cas, nous n'avons décelé les pics de diffraction caractéristiques de l'interaction entre les ions Ag^+ et $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$.

La corrosion cathodique de l'argent dans une pile à électrolyte de carbonates alcalins fondus n'affecte pas la tenue du réseau rétenteur en aluminat de lithium gamma.

3.4 - Action des gaz

Le comburant d'une pile, en l'occurrence l'oxygène ou l'air, ne peut pas affecter la stabilité de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$. Dans ce domaine, les seules réactions éventuelles sont soit la réduction de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ par les gaz combustibles : H_2 , CO , CH_4 , etc... soit l'action des produits de la réaction électrochimique : H_2O et CO_2 .

Successivement, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique sous pression d'une atmosphère n'ont aucune action jusque 900°C .

Par contre, la vapeur d'eau provoque, dès 800°C , une recristallisation très nette des grains d'aluminat de lithium mais elle n'implique pas une hydrolyse du produit (flux d'azote ou d'hydrogène saturé à 25°C par la vapeur d'eau).

3.5 - Conclusion

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que l'aluminat de lithium gamma remplissait les conditions essentielles de stabilité que l'on exige d'un matériau céramique pour son utilisation dans une pile à carbonates alcalins fondus (45).

Dès lors, les ingénieurs de Gaz de France ont pu remplacer la magnésie par l'aluminate de lithium dans plusieurs piles expérimentales. Les essais de longue durée de ces piles ont confirmé la stabilité de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ (46) (47).

IV - REVUE DES DIFFERENTES METHODES DE PREPARATION DE L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA

Il était nécessaire de définir une méthode de fabrication industrielle de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$. Pour ce faire, nous avons procédé à un examen expérimental des techniques de préparation préconisées dans la littérature. Celui-ci est donné dans l'annexe n° 2.

La réaction de l'aluminate et du carbonate de lithium présente un intérêt particulier ; de plus, elle a fait l'objet, dans plusieurs publications, de données cinétiques contradictoires. Cette réaction n'a donc pas été examinée dans l'annexe mais son étude fait l'objet des chapîtres suivants.

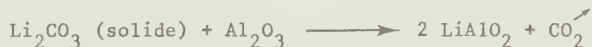
CHAPITRE II

CINETIQUE ET MECANISME DE LA REACTION A L'ETAT SOLIDE

DU CARBONATE DE LITHIUM ET DE L'ALUMINE

Les différentes possibilités de préparation de l'aluminate de lithium, examinées dans le chapitre précédent, relèvent des techniques du laboratoire et pourraient difficilement s'appliquer à une fabrication en quantité importante de ce produit.

Nous avons donc envisagé de préparer LiAlO_2 par réaction à l'état solide. Ce type de réaction correspond bien à priori à une technique industrielle. Dans ce sens, les réactifs utilisés ne pouvaient être que l'alumine et le carbonate de lithium :



Pour déterminer correctement les conditions de la fabrication et le mode opératoire, il s'avérerait nécessaire d'accéder à la connaissance de la cinétique et du mécanisme de cette réaction.

I - LES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE

Les atomes d'un corps solide, contrairement à ceux d'un liquide ou d'un gaz, réagissent dans certaines limites imposées par l'étendue de la surface réactionnelle. Il s'ensuit que l'étude de la cinétique d'une réaction à l'état solide ne

peut être abordée qu'à partir de considérations sur la mesure du transport à l'interface réactionnelle et sur la probabilité de former un arrangement précis des atomes pour le produit de la réaction. L'interprétation des divers processus de la cinétique dans les solides est donc intimement liée à la connaissance de l'état cristallin.

Une réaction à l'état solide est donc initiée à la surface des particules réactives où il se forme une zone réactionnelle dont l'étendue et le développement induisent directement la vitesse de la réaction globale. Il faut, à ce moment, tenir compte d'une part, de l'aptitude des réactifs à réagir entre eux, d'autre part, de la vitesse de migration d'un réactif dans l'autre. La cinétique globale dépend dans la majorité des cas, de deux processus distincts :

a - une réaction chimique proprement dite ainsi que les divers processus chimiques pouvant intervenir à l'interface réactionnelle.

b - la diffusion des réactifs à travers la couche réactionnelle.

L'examen thermodynamique d'une réaction à l'état solide montre bien qu'il n'existe pas, sauf cas particuliers (changements d'états, transformations polymorphiques), une température d'équilibre en-dessous du point de fusion de l'un des deux réactifs considérés. Les principes de l'équilibre thermodynamique ne sont pas applicables à ce type de réaction ; il en découle qu'il n'existe pas un système à l'équilibre correspondant à des concentrations déterminées des réactifs et des produits de la réaction.

II - AVANCEMENT DE LA REACTION A L'ETAT SOLIDE ETUDIEE

La réaction de formation de l'aluminate de lithium suivant le schéma :



constitue un système qui dépend de l'évolution de deux étapes réactionnelles principales :

a - la formation proprement dite de LiAlO_2



qui est une réaction entre deux réactifs solides et qui ne peut s'accomplir que par diffusion des réactifs à travers la couche d'aluminate de lithium.

b - une réaction solide-gaz



qui est une décomposition endothermique fournissant le réactif Li_2O nécessaire à la formation de LiAlO_2 suivant l'étape a.

Les deux réactions précédentes ne peuvent pas être considérées comme indépendantes l'une de l'autre. En effet, l'étape diffusionnelle - a - dépend de la concentration du réactif Li_2O à l'interface $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiAlO}_2$ donc de la vitesse de décomposition de Li_2CO_3 et du mode de migration du réactif Li_2O vers l'interface. De même, la marche de la réaction solide-gaz peut être profondément modifiée par la consommation du produit de la décomposition Li_2O dans la réaction de formation proprement dite de l'aluminate de lithium.

L'analyse de l'avancement de la transformation globale risque donc d'être passablement complexe. Néanmoins, si l'une des deux étapes réactionnelles progresse à une vitesse beaucoup plus faible que l'autre, cette étape peut imposer sa vitesse au système et devenir régulatrice de la marche de la réaction globale. Dans ce cas, il est possible d'établir une loi du degré d'avancement du système en fonction du temps, en ramenant le principe de son calcul à celui de l'étape réactionnelle régulatrice.

Nous donnons dans l'annexe n° 3 un résumé des principales théories permettant d'effectuer un calcul du degré d'avancement en fonction du temps dans les deux cas classiques qui intéressent cette étude :

- une réaction de diffusion entre deux réactifs solides
- une réaction solide-gaz de décomposition suivant un processus de germination-croissance.

III - TECHNIQUES DE L'ETUDE

L'étude expérimentale a été menée à l'aide des deux techniques suivantes, appliquées à des échantillons pulvérulents :

- thermogravimétrie
- analyse radiocristallographique

L'évolution thermogravimétrique du système



est suivie par enregistrement continu de la perte de poids d'anhydride carbonique $\Delta P(\text{CO}_2)$ en fonction du temps.

Le degré d'avancement de la transformation globale peut donc être défini par la relation :

$\alpha = \frac{\Delta P(\text{CO}_2)}{P(\text{Li}_2\text{CO}_3) \times \frac{P_M(\text{CO}_2)}{P_M(\text{Li}_2\text{CO}_3)}}$	$P(\text{Li}_2\text{CO}_3)$: poids initial du carbonate de lithium dans l'échantillon P_M : poids moléculaire
--	---

L'analyse thermpondérale continue ne permet en réalité que l'observation de l'avancement de la réaction de décomposition du carbonate de lithium. La réaction de formation proprement dite par diffusion des réactifs dans la couche d'aluminate de lithium n'apparaîtra sur les courbes $\alpha = f(t)$ que si d'une part, elle affecte considérablement la vitesse de la réaction solide-gaz par consommation d'oxyde de lithium, si d'autre part, elle devient l'étape réactionnelle régulatrice du système.

III.1 - Particularités expérimentales des réactions de décomposition

Quand la particule qui se décompose est une sphère, de nombreuses réactions de décomposition principalement endothermique (sulfates, hydrates, carbonates, halogénures, etc...) admettent une loi de vitesse de la forme :

$$-\frac{1}{M^0} \cdot \frac{dM}{dt} = k \left\{ \frac{M}{M^0} \right\}^{2/3}$$

(M^0 : masse de la phase initiale à l'instant $t = 0$)

Ces réactions correspondent au cas fréquent d'une germination quasi instantanée sur la surface extérieure du cristal et à l'édification d'une couche poreuse perméable au gaz donc non protectrice.

La puissance 2/3 ne fait que traduire le rapport géométrique entre la surface et le volume d'une sphère homogène.

Quand l'analyse thermopondérale est appliquée à la décomposition d'un échantillon pulvérulent formé de grains sphériques de même diamètre, il est nécessaire de définir certaines conditions expérimentales pour que les courbes du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps conduisent à une loi de vitesse conforme à la relation énoncée ci-dessus.

Ce problème a été étudié par Barret (48).

Dans une thermobalance, l'échantillon pulvérulent est nécessairement placé dans un cul-de-sac de telle façon que l'échange gazeux entre le milieu réactif solide et son environnement se fasse obligatoirement par diffusion.

Si l'on considère l'échantillon comme une poudre disposée sous la forme d'un lit sans tassement dans une nacelle, la pression de la phase gazeuse au voisinage immédiat de sa surface étant p^0 , il existe entre le fond du lit et

sa surface un gradient de pression tel que la pression croît d'une façon monotone en fonction de la profondeur.

Le lit est caractérisé par le coefficient ϵ suivant la relation :

$$\epsilon = E \left\{ \frac{k\sigma\psi}{D} \right\}^{1/2}$$

E : épaisseur du lit k : constante de vitesse
 σ : surface de lg. de poudre ψ : densité du lit
 D : coefficient de diffusion du gaz à travers le lit poreux

L'application de la première loi de Fick à la diffusion du gaz à travers le lit poreux permet d'obtenir la vitesse de la réaction pour la totalité du lit :

$$v = \frac{AD(P - p^{\circ})}{E} \cdot \epsilon \cdot \text{Tangh. } \epsilon$$

A : aire de la section droite du lit poreux
 P : pression d'équilibre de la réaction de dissociation
 p° : pression moyenne à la surface du lit

Cas d'une constante de vitesse faible

Quand ϵ est petit, on peut poser $\text{Tangh. } \epsilon \approx \epsilon$ d'où

$$v = \frac{AD(P - p^{\circ})}{E} \cdot \epsilon^2$$

et l'on montre finalement que :

$$v = k S(P - p^{\circ})$$

S : aire réactionnelle totale de l'échantillon.

Dans ce cas, la vitesse de la réaction globale dépend de l'aire réactionnelle totale de l'échantillon ce qui correspond à une participation identique et simultanée de toutes les particules contenues dans le lit. La courbe expérimentale $\alpha = f(t)$ fournit bien la loi de vitesse recherchée.

Cas d'une constante de vitesse élevée

Si l'on prend $\epsilon = 2$, tangh. $\epsilon \neq 1$. La vitesse est donnée par :

$$v = \frac{AD(P - p^0)}{E} \times E \cdot \left\{ \frac{k\sigma p}{D} \right\}^{1/2}$$

soit

$$v = A \times (D\sigma p)^{1/2} \times k^{1/2} \times (P - p^0)$$

ce qui signifie que la vitesse de la réaction globale est proportionnelle à l'aire A de la section droite du lit poreux, ou, d'une façon plus générale, à l'aire géométrique du front réactionnel. La vitesse est égale à celle que l'on observerait si la réaction se déroulait uniquement dans une tranche d'épaisseur $d = \frac{E}{\epsilon}$ et où la pression serait p^0 ; toutes les particules de cette tranche participent également et simultanément à la réaction :

$$d = \frac{E}{\epsilon} = \left\{ \frac{D}{k\sigma p} \right\}^{1/2}$$

Si l'on pose $s = \sigma p$ = surface par unité de volume

$$d = \left\{ \frac{D}{ks} \right\}^{1/2}$$

L'épaisseur d est d'autant plus faible que le coefficient de diffusion D est petit, la surface spécifique grande et la constante de vitesse élevée.

3.2 - Choix d'un type de thermobalance

Nous pouvons utiliser deux thermobalances de conception très différente :

- une thermobalance du type Mac Bain, à peson en quartz, possédant une grande sensibilité, mais n'autorisant que de faibles charges. Cet appareil a été mis au point et décrit par Streiff (49).

- une thermobalance fabriquée par la firme A.D.A.M.E.L.

La nécessité d'obtenir une analyse thermodéterminale réellement représentative nous a conduit à examiner les paramètres expérimentaux suivants pour les deux thermobalances :

- volume mort
- forme de la nacelle
- prise de poids de l'échantillon
- granulométrie des poudres
- épaisseur du lit
- aire géométrique réactionnelle
- débit du gaz - support en régime dynamique

Le coefficient ϵ doit être le plus faible possible. Dans notre cas, il n'était pas possible d'estimer, à priori, la constante de diffusion D de CO_2 à travers le lit poreux, par conséquent de définir quantitativement ϵ . Il ne nous restait donc plus qu'à choisir des conditions expérimentales telles que ϵ soit le plus faible possible ou que les objectifs de la relation $d = E/\epsilon$ soient réalisés.

Des essais cinétiques préliminaires, effectués par thermogravimétrie discontinue, nous ont tout d'abord montré la possibilité d'atteindre des constantes de vitesse élevées quand l'expérience est conduite à une température proche du point de fusion du carbonate de lithium. D'autre part, l'échantillon expérimental étant obtenu par mélange mécanique de deux poudres, la cinétique globale de la réaction dépend de la perfection de la mise en contact des deux réactifs ; il n'est donc pas possible de descendre en-dessous d'une certaine limite de poids pour la prise d'essai sans risquer de créer des hétérogénéités importantes dans le mélange.

Donc pour obtenir un coefficient ϵ peu élevé, nous avons choisi une nacelle de grand diamètre, une granulométrie de l'ordre de 100 microns telles que l'épaisseur du lit soit minimale et l'aire géométrique maximale

Nous avons été obligé d'éliminer la thermobalance Mac Bain pour pouvoir respecter les obligations expérimentales précédentes. En effet, le poids total (nacelle + échantillon + équipage de suspension) avoisine 12 grammes et cette charge est trop élevée pour un peson en quartz de grande sensibilité. La taille et la forme de la nacelle ne sont pas compatibles avec les dimensions du réacteur et auraient posé des problèmes de centrage. En outre, ce système thermogravimétrique est trop sensible à la vitesse de balayage du réacteur par le gaz-support. Tous les essais cinétiques ont donc été réalisés avec la thermobalance ADAMEL dont les caractéristiques permettent les conditions expérimentales énoncées précédemment.

La nacelle de platine est de forme cylindrique dont la face plane inférieure repose sur le méplat de la tige-guide en alumine de la balance. Les dimensions de cette nacelle sont :

$$\varnothing = 20 \text{ mm}$$

$$h = 7 \text{ mm}$$

Le poids de l'échantillon a été gardé sensiblement constant d'un essai à l'autre soit 500 ± 10 mg. Pour un tel poids, l'aire géométrique est de l'ordre de 6 cm^2 et l'épaisseur du lit de 2 à 2,5 mm.

Quand les essais ont été menés sous pression d'air sec, le débit d'air a été maintenu à 4 litres/heure à la sortie supérieure du réacteur.

3.3 - Particularités de la thermobalance ADAMEL

Mise en température de l'échantillon

La conception même de ce système thermogravimétrique ne permet pas de placer l'échantillon à l'instant $t = 0$ dans les conditions isothermes. La montée en température du réacteur et de l'échantillon est progressive et suit une loi linéaire programmée $\theta = a t$. Donc, dans un tracé isotherme, il n'est pas possible d'observer la période initiale de la réaction. Le tracé isotherme débute avec un degré d'avancement α° variable suivant la température de l'essai.

Poussée d'Archimède

La tige-guide en alumine qui supporte la nacelle peut être assimilée au fléau d'une balance classique. Ce système est donc sensible à la poussée d'Archimède. Nous avons établi des courbes d'étalonnage de la poussée d'Archimède en fonction de la température et de la nature du gaz : air ou anhydride carbonique. La correction à appliquer est toujours faible et puisque l'étude isotherme proprement dite ne nécessite pas une telle correction, les courbes d'étalonnage n'ont été utilisées que pour déterminer avec précision le degré d'avancement α° qui correspond au début du tracé isotherme.

Sensibilité de la mesure gravimétrique

Il est possible d'étalonner et de régler la sensibilité de la mesure gravimétrique, soit avant ou après l'essai cinétique, soit en cours de fonctionnement de l'appareil. Cette particularité procure à ce type de thermobalance une grande souplesse d'emploi.

Nous avons réglé la sensibilité de la mesure en fonction de la vitesse de la réaction :

- 0,1 mg/mm pour les vitesses les plus faibles
- 0,5 mg/mm pour les vitesses les plus grandes

La réaction complète d'un échantillon de 500 mg provoque une perte de poids de 125 mg environ. Même pour ce cas-limite qui n'a été atteint que pour des températures d'essai proches du point de fusion du carbonate de lithium, la sensibilité de la mesure est de l'ordre de 0,4 % à 0,5 % de la variation gravimétrique totale.

3.4 - Analyse radiocristallographique

L'analyse des phases contenues dans le mélange réactionnel a été faite à l'aide d'un montage Seemann-Bohlin par transmission, la poudre examinée étant déposée sur un film de collodion. Le rayonnement utilisé était celui du cobalt de longueur d'onde $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$.

L'échantillon à analyser a été :

- prélevé directement dans la nacelle ayant servi à l'essai thermogravimétrique
- recréé par synthèse dans les mêmes conditions que pour le système thermogravimétrique. Connaissant au préalable la cinétique du mélange étudié, cette technique nous a permis d'effectuer une analyse des phases en présence sur toute l'étendue de la courbe expérimentale.

3.5 - Préparation des échantillons

Les réactifs

Le carbonate de lithium de haute pureté a été fourni par la firme B.D.H.

L'alumine alpha a été fabriquée à partir de Boehmite "Merck" par cuisson de cette dernière en creuset de platine à 1.250°C durant 4 heures. L'alumine alpha ainsi obtenue est refroidie à la température ambiante dans un dessiccateur à anhydron. Dans ces conditions, l'alumine alpha est stable.

Nous avons réalisé néanmoins plusieurs essais cinétiques avec d'autres variétés d'alumine : boehmite, alumine-gamma, alumine amorphe. Les résultats obtenus seront donnés dans le chapitre suivant. Les aluminés hydratés ou de transition ont des caractéristiques qui ne permettent pas une étude cinétique approfondie :

- instabilité
- variation de structure au chauffage
- granulométrie très variable.

Sélection granulométrique

Les deux constituants bruts du mélange : alumine-alpha et carbonate de lithium après stockage dans un dessiccateur à anhydron, ont été passés au tamis automatique : charge initiale du tamis 1 kilogramme, amplitude de vibration 2 mm, durée du tamisage 5 minutes. Pour ne pas affecter la surface des grains supposés sphériques, la sélection granulométrique a été opérée sans réduction préalable par broyage des poudres.

Nous avons utilisé une série de tamis non normalisée. En effet, il s'avérerait nécessaire de mettre en oeuvre des réactifs dont la définition granulométrique soit précise et resserrée telle qu'elle puisse être considérée comme une répartition gaussienne autour de la valeur du diamètre moyen des particules. Que ce soit une réaction de décomposition (50) ou de diffusion (51), sa vitesse varie sensiblement avec l'écart-type.

Mélange des deux réactifs

A ce stade, la préparation des échantillons est délicate et nécessite des soins particuliers. Un mélange approximatif conduirait inéluctablement à une variation importante de la mise en contact des réactifs donc à une modification sensible de la cinétique globale de la réaction.

Nous avons utilisé un mélangeur du type "Turbula". Le récipient cylindrique d'une capacité de deux litres est animé d'un mouvement complexe par l'intermédiaire de deux cames. Ce récipient contient un ruchage en polystyrène expansé dont les cavités reçoivent les piluliers contenant le mélange à réaliser. Cet appareil ne provoque aucune modification de la forme géométrique et du diamètre des particules. Chaque pilulier contient la quantité prescrite pour un essai thermogravimétrique soit 500 mg. La durée de l'opération est de 2 heures.

3.6 - Les différents types d'échantillon

Nous avons préparé sept types d'échantillon que nous avons désignés par A, B, B*, C, D, B₂, B₅. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

Mélanges à composition constante et à granulométrie variable

r_m = rayon moyen des particules dans la tranche granulométrique considérée

$\emptyset$ max. = ouverture du tamis supérieur

$\emptyset$ min. = ouverture du tamis inférieur

Echantillon B

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 72 \text{ microns}$$

$$\emptyset \text{ max.} = 160 \text{ microns}$$

$$\emptyset \text{ min.} = 125 \text{ microns}$$

Echantillon A

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 72 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ max.} = 160 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ min.} = 125 \text{ microns}$$

$$r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 56 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ max.} = 125 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ min.} = 100 \text{ microns}$$

Echantillon C

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 72 \text{ microns}$$

$$r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 90 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ max.} = 200 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ min.} = 160 \text{ microns}$$

Echantillon D

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 72 \text{ microns}$$

$$r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 36 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ max.} = 80 \text{ microns} \quad \emptyset \text{ min.} = 38 \text{ microns}$$

Echantillon B*

Cet échantillon est identique à l'échantillon B mais il se présente sous la forme d'un parallélépipède allongé résultant de la compression du mélange dans une matrice flottante sous une pression de 10 T/cm^2 à température ambiante.

L'échantillon B* nous a permis d'évaluer l'influence de la compression des constituants sur la cinétique de la réaction (modification du lit poreux et amélioration de la mise en contact des réactifs).

Mélanges isogranulométriques à composition variable

Echantillon B

Echantillon B₂

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 72 \text{ microns}$$

$$\text{rapport molaire } \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3 = 2$$

Echantillon B₅

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 72 \text{ microns}$$

$$\text{rapport molaire } \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3 = 5$$

Remarques

1 - Le rayon des particules de chaque constituant du mélange est défini dans tous les cas à mieux de 10 %

$$\frac{\Delta r}{r_m} \leq 0,1$$

2 - Pour les sept échantillons, il nous a semblé préférable de n'étudier que des mélanges contenant du carbonate de lithium à granulométrie fixe. En effet, celui-ci se tamise difficilement et son examen microscopique à faible grossissement montre que sa particule élémentaire possède une géométrie approximativement sphérique mais dont la surface est très accidentée ; sa sélection granulométrique est donc douteuse. La tranche granulométrique utilisée (160 - 125 microns) est la tranche majoritaire obtenue par tamisage du produit brut.

3 - L'échantillon B₅ correspond en théorie à la réaction de formation du spinelle LiAl_5O_8 selon



4 - Nous n'avons pas utilisé des mélanges dont le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ soit inférieur à l'unité. Les mélanges riches en carbonate de lithium offrent peu d'intérêt, le composé Li_5AlO_4 ne pouvant pas se former dans les conditions expérimentales de l'étude.

3.7 - Conduite des essais thermogravimétriques

Les paramètres de l'étude sont :

- le type d'échantillon : granulométrie, composition, compression
- la température
- la nature et la pression du gaz-support.

Essais sous pression atmosphérique d'air

L'essentiel de l'étude cinétique a été réalisé sous pression atmosphérique d'air décarbonaté et desséché. L'air n'affecte pas directement l'équilibre de dissociation de Li_2CO_3 et ne sert que de flux de balayage du réacteur.

L'étude de Chizikov (52) sur la cinétique de la réaction à l'état solide du carbonate de sodium et de l'alumine a mis en évidence le rôle accélérateur de la vapeur d'eau. Il s'avérerait nécessaire dans notre étude de déshydrater soigneusement l'air. Le circuit de purification de l'air est réalisé par passages successifs du gaz sur du perchlorate de magnésium, de l'anhydride phosphorique et dans un piège cryogénique acétone-carboglance.

La circulation de l'air est assurée par une petite pompe électrique, le débit étant maintenu à 4 litres/heure. Vu le volume-mort considérable de l'ensemble thermogravimétrique, la circulation du gaz est assurée d'une façon continue, le réacteur n'étant ouvert que quelques instants pour introduire l'échantillon.

L'oxyde de lithium corrode les nacelles de platine suivant :



Le platinate de lithium n'intervient pratiquement pas dans la mesure gravimétrique de l'essai proprement dit mais risque de fausser, après plusieurs expériences, la pesée des nacelles. La nacelle est débarrassée des traces d'oxyde de lithium non combiné et de platinate de lithium par traitement dans une solution acide chlorhydrique-chlorure stanneux.

Essais sous pression atmosphérique d'anhydride carbonique

L'anhydride carbonique, de qualité N-45 (99,995 %), est fourni par la firme "Air Liquide". Après mise en place de la nacelle sur la tige-guide d'alumine, la thermobalance est placée sous vide à une température de 120°C durant 2 heures. L'anhydride carbonique est ensuite directement admis, à partir de sa réserve, à

l'aide d'un détendeur ; la pression dans l'enceinte est mesurée au moyen d'un manomètre à mercure. La thermobalance est maintenue durant 24 heures sous un courant d'anhydride carbonique desséché obtenu par passage sur du perchlorate de magnésium et de l'anhydride phosphorique. En cours d'essai, le débit gazeux est de 2 litres/heure au lieu de 4 litres/heure pour les essais sous air.

Essais sous vide

Le vide est assuré par une pompe à palette à deux étages "Alcatel". Les variations de pression dans l'enceinte de la thermobalance sont suivies par une jauge continue Ionivac. Dès que le carbonate de lithium se décompose, la pression oscille continuellement entre 10^{-1} et 5.10^{-1} mmHg.

Tracés des courbes isothermes

La vitesse de montée en température du réacteur est de 300°C par heure. L'utilisation d'une vitesse plus élevée (500°C/heure) permet d'abaisser la valeur du degré d'avancement isotherme initial α^0 mais provoque des difficultés de stabilisation de la température du four dans la partie isotherme de l'essai.

La régulation de la température est assurée à $\pm 1^\circ\text{C}$. L'enregistrement simultané de la température et de la variation gravimétrique permet de déterminer avec précision sur le graphique la valeur de α^0 .

Le carbonate de lithium ne perd la majorité de son eau physisorbée que vers 200°C. La base de référence gravimétrique est donnée par le palier isotherme obtenu à 200°C.

IV - ESSAIS SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE D'AIR

4.1 - Travaux antérieurs

En 1958, Moslova et Lileev ont publié une étude de la réactivité des mélanges équimoléculaires carbonate de lithium-alumine alpha. La zone d'investigation s'étendait de 600°C à 1200°C et recouvrait la réaction à l'état solide

et la réaction en milieu fondu (53).

Moslova et Lileev ont décrit la cinétique de la réaction à l'état solide par l'équation de Jander :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = \frac{2kt}{r^2}$$

la formation de l'aluminate de lithium étant donc imposée par le processus de diffusion. Les valeurs de la constante de vitesse sont :

$$k_{600^\circ\text{C}} = 0,1667 \cdot 10^{-4} \quad k_{700^\circ\text{C}} = 0,344 \cdot 10^{-3} \quad k^\circ = 1,767$$

L'énergie d'activation est de 47,6 kcal/mole.

4.2 - Résultats expérimentaux

Examen non-isotherme

La thermogravimétrie non-isotherme nous a permis de définir la nature du processus initial de la réaction à l'état solide et de déterminer la température de réactivité commençante. Les essais ont été réalisés selon des progressions linéaires lentes de la température : 50°C/heure.

Les courbes présentent un point d'inflexion suivi d'une accélération très rapide. Le stade initial de la réaction, compris entre $\alpha = 0$ et ce point d'inflexion, est accompli pour une variation $\Delta\alpha$ de l'ordre de 0,002. Cette dernière valeur est de l'ordre de la sensibilité de la mesure gravimétrique et n'a pu être déterminée que d'une façon qualitative. Mais il ne fait aucun doute que ce stade initial correspond bien à la période de latence d'une réaction de décomposition endothermique précédant par nucléation et croissance des germes.

Quel que soit le type d'échantillon, la température d'initiation de la réaction est de :

$560^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$

Courbes isothermes

La zone d'investigation est comprise entre 560°C et 723°C, température de fusion du carbonate de lithium. La durée maximum de chaque essai isotherme n'excède pas 20 heures.

L'échantillon B présente des propriétés remarquables de composition et de granulométrie. Pour ce type d'échantillon, nous avons tracé des courbes isothermes de 20°C en 20°C :

610°C - 630°C - 650°C - 670°C - 685°C - 700°C - 714°C

données dans les figures 9, 10 et 11.

Selon Hesselbarth (13) et Lejus (11), la réaction en-dessous de 600°C ne peut conduire qu'à la formation de la variété alpha de l'aluminate de lithium. Nous avons réalisé deux essais isothermes à 580°C et 600°C pour examiner l'influence éventuelle de la formation exclusive de la variété alpha sur les résultats expérimentaux. Ces deux courbes isothermes sont données dans la figure 11 et sont confrontées avec les isothermes 610°C et 630°C pour lesquelles il doit y avoir formation simultanée des deux variétés de l'aluminate de lithium.

L'influence de la granulométrie et de la compression (échantillons A, B*, C, D) a été étudiée à trois températures :

610°C - 650°C - 670°C

Les courbes isothermes correspondantes sont données dans les figures 12, 13 et 14.

Pour les échantillons à composition variable, nous avons réalisé les essais isothermes suivants :

échantillon B₂ 580°C - 610°C - 650°C - 670°C - 700 C

échantillon B₅ 580°C - 610°C - 650°C - 670°C

Les courbes expérimentales sont fournies dans les figures 10, 15 et 16

Le degré d'avancement initial isotherme α_0 croît avec la température de l'essai. La valeur de α_0 pour chaque tracé isotherme figure dans le tableau II

Remarque

- L'isotherme 610°C des échantillon B* et D (figure 10) présente une fraction de la zone d'accélération qui suit immédiatement le point d'inflexion. Les autres échantillons révèlent le même phénomène mais dans la partie non-isotherme du tracé.

- L'influence de la composition est beaucoup plus élevée que celle de la granulométrie ou de la compression et provoque une modification importante des tracés isothermes.

Examen des produits de la réaction

L'examen visuel de l'échantillon après l'essai thermogravimétrique révèle des modifications considérables.

Déjà, pour une température d'essai proche de la température de réactivité commençante, l'échantillon ne peut plus être considéré comme un simple lit poreux sans tassement. Il présente l'aspect d'une masse dont les différentes particules sont soudées entre elles. Quand la réaction est totale, l'examen dénote un retrait important ; ce produit partiellement fritté ne possède plus aucune définition granulométrique.

L'examen radiocristallographique ne nous a pas apporté de renseignements spécialement intéressants. Les phases décelées sont celles des deux variétés de l'aluminate. Pour l'échantillon B₅ et quand sa réaction est complète, nous avons décelé les raies les plus intenses du spinelle LiAl_5O_8 pour des clichés Seemann-Bohlin surexposés. Mais il était difficile de discerner entre une formation parasite de ce produit et son implication réelle dans le mécanisme de diffusion.

4.3 - Modèle expérimental de l'avancement de la transformation globale.

4.3.1 - Décomposition endothermique du carbonate de lithium

A l'état solide, le carbonate de lithium se décompose faiblement. Il est nécessaire d'atteindre le point de fusion de Li_2CO_3 pour observer des pressions de dissociation à l'équilibre appréciables :

t °c	726	735	776	797	821	843	(54)
P (mm Hg) CO_2	ε	11,6	53,2	111	247	501	

Donc pour la réaction solide-gaz, la pression de dissociation à l'équilibre $\underline{P}$ sera très voisine de la pression $\underline{P}^\circ$ au voisinage immédiat de la surface du lit poreux : $P \neq P^\circ$. Si l'on admet que la germination est superficielle et instantanée, et que la couche de Li_2O est poreuse, la vitesse de la réaction étant égale à $V = kS(P - P^\circ)$ (cf. 3.1), cette vitesse doit être très faible.

Nous avons vérifié cette hypothèse par examen thermogravimétrique d'échantillons pulvérulents de carbonate de lithium ($r_{\text{moyen}} = 72$ microns) portés à 600°C - 700°C sous flux d'air desséché et décarbonaté.

Dans ce cas, la période initiale des tracés non isothermes est identique à celle des échantillon alumine-carbonate de lithium (cf. 4.2).

- température d'initiation de la réaction :

650°C ± 5°C

- période de latence suivie d'une zone accélérée.

Mais la partie du tracé qui suit immédiatement la période initiale correspond à une vitesse très faible qui devient pratiquement nulle.

La réaction de décomposition "se bloque".

Néanmoins, en dehors des considérations de germination et de croissance des germes, deux phénomènes peuvent conduire à un blocage de la réaction en

empêchant l'anhydride carbonique de s'échapper :

1 - l'affinité de l'oxyde de lithium pour la vapeur d'eau est très grande. Malgré la déshydratation préalable du flux d'air, la couche d'oxyde de lithium joue le rôle de piège vis-à-vis des traces de vapeur d'eau. Il peut se former dès lors un film liquide de lithine LiOH ou de mélange $\text{Li}_2\text{O-LiOH}$ qui bloque l'évacuation de l'anhydride carbonique.

2 - Le diagramme binaire oxyde de lithium-carbonate de lithium (*figure 17* revu récemment sous anhydride carbonique par Papin, Michaud et Bouaziz (55), révèle l'existence de deux zones de solutions solides $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{CO}_3$. Or, dans la gamme de température utilisée, les ions Li^+ , O^{2-} , CO_3^{2-} sont mobiles respectivement dans leurs réseaux (température de Tammann de $\text{Li}_2\text{O} = 613^\circ\text{C}$; Li_2CO_3 est proche de son point de fusion). Il peut donc y avoir migration des espèces anioniques avec création d'une couche superficielle complexe.

Le blocage de la décomposition du carbonate de lithium peut s'expliquer également tout en conservant l'hypothèse d'une couche non protectrice. Kondow et Tamaru (56) ont estimé que la formation d'une couche de gaz absorbé à l'interface est le processus responsable du blocage de la réaction solide-gaz (cas de la décomposition thermique d'ammoniacates) :

- la vitesse de la réaction de décomposition étant proportionnelle à la fraction de sites non recouverts de l'interface ($1 - \theta$) ; la vitesse est nulle quand $(1 - \theta) = 0$.

Barret (57) a montré par la suite que plusieurs processus peuvent être régulateurs si l'on admet que la réaction directe, dans laquelle les molécules gazeuses ne passent pas par une phase adsorbée, a une faible probabilité d'être présente.

4.3.2 - Cas des échantillons carbonate de lithium-alumine

a - les tracés isothermes $\alpha = f(t)$ montrent que la période de vitesse décroissante possède une vitesse finie. La consommation de l'oxyde de lithium

dans la réaction de formation proprement dite de l'aluminate de lithium, supprime les effets d'inhibition observés dans la décomposition du carbonate de lithium seul.

Dans l'hypothèse de la formation d'une couche superficielle d'oxyde de lithium sur les grains sphériques de carbonate de lithium, le système évolue comme si cette couche n'existait pas.

b - les courbes $\alpha = f(t)$, dans l'intervalle de degré d'avancement compris entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 0,20$, sont caractérisées par :

- une période accélérée très brève
- une période de vitesse décroissante dans laquelle la loi du degré d'avancement en fonction du temps est en première approximation linéaire :

$$\alpha \approx At + B \quad A \text{ et } B = \text{Cstes}$$

Or, dans la littérature, les réactions de décomposition thermique qui admettent une loi de vitesse du type :

$$-\frac{1}{M^0} \cdot \frac{dM}{dt} = k \left\{ \frac{M}{M^0} \right\}^{2/3}$$

progressent suivant la relation :

$$\left\{ 1 - \left\{ 1 - \alpha \right\}^{1/3} \right\} = \frac{kt}{r^0}$$

Quand α est petit, on peut réaliser l'approximation $(1 - \alpha)^n \approx 1 - n\alpha$ ce qui conduit à :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\} \approx \frac{1}{3}\alpha \quad \text{donc}$$

$$\alpha \approx \frac{3kt}{r^0} = k't$$

Le contenu des alinéas a - et b - montrent que le début des courbes $\alpha = f(t)$ correspond à l'avancement d'une réaction de décomposition procédant par germination sur la surface externe des grains sphériques et croissance des germes sous la forme d'une couche poreuse qui progresse suivant une réaction interfaciale.

Ce modèle expérimental est celui de nombreuses réactions de décomposition thermique solide-gaz où l'obligation pour le gaz de s'évacuer limite la germination à la surface extérieure du cristal. Il relève de deux processus germination-croissance connus :

- le cas d'une germination instantanée
- la théorie de Mampel (58) quand le rayon initial r^0 des particules sphériques est grand.

Ces deux modèles reposent sur des hypothèses différentes (cf. annexe n° 3) mais ils aboutissent à des relations identiques :

- loi de vitesse : - loi du degré d'avancement en fonction du temps : - croissance de la couche poreuse de la phase formée	$-\frac{1}{M^{\sigma}} \cdot \frac{dM}{dt} = k \left\{ \frac{M}{M^{\sigma}} \right\}^{2/3}$ $\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\} = \frac{kt}{r^{\sigma}}$ $e = kt$
---	--

4.3.3 - Etapas régulatrices de la transformation globale

Dans le modèle de la germination superficielle instantanée (ou dans celui de Mampel quand r^0 est grand), l'épaisseur e de la couche poreuse de la phase formée n'intervient pas dans l'avancement de l'interface. Celui-ci n'est lié qu'à la valeur de l'enthalpie libre d'activation de la réaction interfaciale :

$$\frac{dN}{dt} = N \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \quad (\text{équation de Polanyi-Wigner})$$

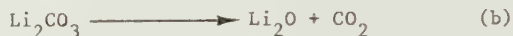
(N : nombre de molécules à l'interface

ΔG_A : enthalpie libre d'activation)

Donc dans le système alumine-carbonate de lithium, la consommation de la couche d'oxyde de lithium dans l'étape diffusionnelle



n'affecte pas la marche de la réaction solide-gaz



La transformation globale du système peut dès lors se définir par deux étapes régulatrices :

1 - La vitesse de consommation potentielle de Li_2O dans l'étape (a) est supérieure à la vitesse de formation de Li_2O suivant l'étape (b). L'épaisseur $\underline{e}$ de la couche poreuse d'oxyde de lithium est très petite et il ne peut pas y avoir inhibition de la réaction (b). L'étape régulatrice est la réaction de décomposition endothermique du carbonate de lithium.

2 - La vitesse du régime de diffusion de l'étape (b) est toujours constamment décroissante de telle sorte que la vitesse de consommation de Li_2O devienne inférieure à sa vitesse potentielle de formation. L'épaisseur $\underline{e}$ de la couche poreuse d'oxyde de lithium croît alors conjointement avec inhibition progressive de façon telle que l'égalité :

$$\text{vitesse de consommation} = \text{vitesse de production}$$

soit respectée.

L'étape régulatrice est bien celle de la diffusion des réactifs dans la couche d'aluminate de lithium selon la réaction (a).

Nous verrons dans le paragraphe suivant que ce modèle expérimental simple permet de décrire d'une façon satisfaisante l'avancement du système alumine-carbonate de lithium.

4.4 - Influence de la granulométrie des constituants et de la composition des échantillons

Les modèles expérimentaux de la diffusion ou de la décomposition interfaciale ne tiennent compte que du rayon initial r^0 de la sphère qui reçoit la

diffusion ou qui se décompose. Ils admettent en outre que la concentration des réactifs est uniforme sur la surface des sphères réactives.

Or, dans un système réactionnel



dans lequel les particules des deux réactifs solides A et B sont supposées sphériques, la réaction globale progresse par l'intermédiaire de points de contact entre les sphères réactives.

Ceci implique :

- que la concentration de l'un des réactifs sur le grain sphérique de l'autre n'est plus uniforme.
- qu'il est nécessaire de surveiller les paramètres qui font varier le nombre des points de contact : rayon initial r^0 et densité des deux constituants, fraction pondérale respective des deux réactifs dans l'échantillon, facteur temps.

Dans le sens des données précédentes, Komatsu (59) a énoncé une modification du modèle de diffusion de Jander et de celui de la décomposition thermique suivant une réaction interfaciale (*). L'essentiel de sa théorie est donné dans l'annexe n° 4.

Le traitement de Komatsu nous a permis d'explicitier l'influence de la granulométrie et de la composition des échantillons sur l'avancement de la transformation globale du système carbonate de lithium-alumine.

(*) Remarque

Komatsu désigne par "loi de Mampel" la loi du degré d'avancement en fonction du temps de la décomposition thermique selon une réaction interfaciale :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kt}{r^0}$$

Or, la loi précédente ne s'applique pas à l'ensemble de la théorie de Mampel mais qu'au cas particulier des sphères réactives de grand rayon initial. D'autre part, elle décrit également l'avancement de la réaction dans le cas de la germination instantanée superficielle.

4.4.1 - Diffusion

Le régime de diffusion est gouverné par la relation de Jander-Komatsu :

x : fraction en poids du composé A au composé B = P_A/P_B

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = k_j t$$

$$k_j(T, a, x) = k_j^0(T) \cdot \left\{ \frac{ax}{1 + ax} \right\}^m$$

$a : r_B^3 \psi_B / r_A^3 \psi_A$
 r : rayon
 ψ : densité

Les courbes transformées $\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = f(t)$ sont données dans les figures 18 à 20. Les constantes de vitesse k_j figurent dans le tableau III

α - Représentation d'Arrhénius

Influence de la concentration

La courbe $\log_{10} k_j = f(1/T)$ pour les échantillons B, B2 et B5 est donnée dans la figure 21.

Pour les trois échantillons, les points expérimentaux ne peuvent pas être alignés et sont reliés entre eux par un tracé figuré en trait plein (figure 21). L'énergie d'activation expérimentale est obtenue par résolution graphique ; elle correspond à la droite équidistante des points expérimentaux (ligne en pointillés dans la figure 21). On peut par ailleurs constater que la courbure du tracé de la fonction $\log_{10} k_j = f(1/T)$ augmente avec la teneur en alumine des échantillons :

E (B)	=	80,3 kcal/mole
E (B2)	=	72,7 kcal/mole
E (B5)	=	73,6 kcal/mole

Modèle de Komatsu

Il est logique, pour ce modèle, de prendre la particule centrale B (voir annexe) comme étant celle du constituant de concentration minoritaire. Dans notre étude, les échantillons utilisés ont une concentration molaire de carbonate de lithium inférieure ou égale à celle de l'alumine ; la particule de carbonate de lithium a donc été prise comme particule centrale dans le modèle.

Le nombre de points de contact entre la sphère de carbonate de lithium et les sphères environnantes d'alumine (particules A) est donnée par la relation :

$$N(A/B) = N^{\circ}(B) \left\{ \frac{ax}{1 + ax} \right\}^m$$

Par convention on prend :

$$a = \frac{r_B^3 \psi_B}{r_A^3 \psi_A} \quad x = \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_M(Al_2O_3)}{P_M(Li_2CO_3)} \cdot R$$

R est le rapport molaire Al_2O_3/Li_2CO_3 de l'échantillon.

Les valeurs de la fonction $ax/1 + ax$ sont données dans le tableau III

La figure 22 A représente les variations de $\log_{10} k_j$ en fonction de $\log_{10}(ax/1 + ax)$ pour quatre isothermes. Dans chaque cas, la variation de $\log_{10} k_j$ est linéaire et suit correctement la relation théorique :

$$\log_{10} k_j = \log_{10} k_j^{\circ} + m \cdot \log_{10} \left(\frac{ax}{1 + ax} \right).$$

Pour chaque variation isotherme, on détermine une valeur de k_j° (ordonnée à l'origine) et du coefficient m (pente de la droite). Les résultats obtenus figurent dans le tableau III. Connaissant la valeur de $k_j^{\circ}(T)$ pour chaque température, on peut déterminer l'énergie d'activation vraie $E^{\circ}(T)$ qui ne dépend que de la température. La représentation d'Arrhénius

$$k_j^{\circ} = K \cdot e^{\left(\frac{-E^{\circ}}{RT} \right)}$$

est donnée dans la figure 21 et elle fournit les valeurs suivantes :

$$E^{\circ} \text{ (concentration)} = 59,8 \text{ kcal/mole}$$

$$\log_{10} K \text{ (concentration)} = 11,94 \text{ (}\alpha^{2/3}/\text{heure)}$$

L'énergie d'activation apparente qui dépend des trois paramètres T , a et x est calculée à partir de la relation :

$$E(T, a, x)_a = E^{\circ}(T) + RT^2 \cdot \ln \left(\frac{ax}{1+ax} \right) \cdot \frac{dm}{dT}$$

L'énergie d'activation apparente moyenne, pour un intervalle donné de température ($T_2 - T_1$) est obtenue par application de l'équation :

$$E_m(T, a, x)_a = E^{\circ}(T) + \frac{2,30.R}{3} \cdot \log_{10} \left(\frac{ax}{1+ax} \right) \cdot \frac{dm}{dT} \cdot \frac{(T_2^3 - T_1^3)}{(T_2 - T_1)}$$

La figure 22 B représente les variations de la fonction $m = f(T)$ et nous a permis de déterminer $\frac{dm}{dT}$:

$$dm/dT = - 1,55.10^{-2} \text{ (}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{)}$$

Le calcul de l'énergie d'activation apparente moyenne $E_m(T, a, x)_a$ entre 600°C et 700°C a donné les résultats suivants :

E expérimentale (kcal/mole)		E _m calculée (kcal/mole)	
B5	73,6		66,2
B2	72,7		73,5
B	80,3		82,5

L'énergie d'activation expérimentale E (B5) est trop élevée par rapport à la théorie. Cet écart est dû à l'inclusion dans la droite expérimentale $\log_{10} k_j = f(1/T)$, dont la pente détermine E (B5), de la valeur de $\log_{10} k_j$ obtenue à 580°C. Celle-ci étant trop faible, elle fausse le tracé moyen de la représentation d'Arrhénius. En n'utilisant que les valeurs de k_j obtenues pour les isothermes 610°C, 650°C et 670°C, la nouvelle

énergie d'activation expérimentale s'établit à :

$$E \text{ exp. (B5) } = 64,4 \text{ kcal/mole}$$

Finalement, la confrontation entre les résultats expérimentaux et le calcul théorique issu du modèle de Komatsu est résumée dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	E expérimentale (kcal/mole)	E calculée (kcal/mole)	ΔE (kcal/mole)	$\Delta E/E$ (kcal/mole %)
B°	59,8			
B5	64,4	66,2	1,8	2,7
B2	72,7	73,5	0,8	1,1
B	80,3	82,5	2,2	2,6

L'erreur maximale commise ne dépasse donc pas 3 %, ce qui peut être estimé comme satisfaisant dans le cas présent. L'introduction du modèle de Komatsu permet donc de décrire les propriétés du système à granulométrie fixe et composition variable dans le cas du régime de diffusion et de préciser qu'en-dessous de 610°C le processus de diffusion est de nature différente.

Cette température limite de 610°C est remarquable parce qu'elle correspond à la température en-dessous de laquelle il n'y a formation que de la variété $\text{LiAlO}_2\text{-}\alpha$ et d'autre part elle est identique à la température de Tammann de l'oxyde de lithium.

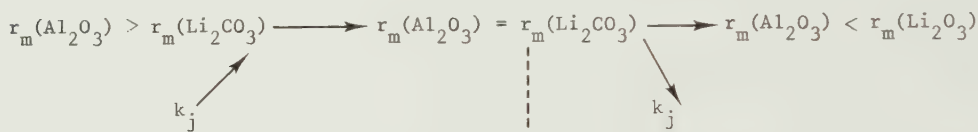
Influence de la granulométrie et de la compression

D'une façon identique au traitement de la composition variable, l'influence de la granulométrie et de la compression est obtenue par examen de la fonction à concentration constante :

$$\log_{10} k_j = f \left\{ \log_{10} \left(\frac{ax}{1 + ax} \right) \right\}_x$$

Les valeurs du coefficient $ax/1 + ax$ en fonction du rayon moyen des particules d'alumine sont données dans le tableau III. Les variations de $\log_{10} k_j$ en fonction de $\log_{10} \left(\frac{ax}{1 + ax} \right)$ sont fournies dans la figure 23 A. La loi de variation de $\log_{10} k_j$ n'est

plus linéaire ; elle est représentée par deux segments de droite, l'un à pente positive, l'autre à pente négative qui se coupent pour $\log_{10} k_j$ (B) en formant un angle obtus. La constante de vitesse k_j varie en fonction du rayon moyen du grain d'alumine suivant le schéma :



La discontinuité de la fonction $\log_{10} k_j = f \left\{ \log_{10} \left(\frac{ax}{1+ax} \right) \right\} x$ provient du modèle, en l'occurrence du choix de la particule centrale désignée par la lettre B dans la démonstration (voir annexe n° 4). Quand l'un des réactifs est minoritaire par rapport à l'autre ou que le rayon de sa particule est inférieur au rayon de la particule de l'autre, ce réactif doit être assimilé comme sphère centrale dans la théorie de Komatsu.

Ceci implique que la zone d'équi-composition ou d'équi-granulométrie des deux réactifs possède des propriétés de symétrie. Dans la figure 23 A, la droite parallèle à l'axe des ordonnées et passant par $\log_{10} k_j$ (B) est un axe de symétrie.

Le segment de droite à pente positive est fonction de $ax/1+ax$; le segment de droite à pente négative est fonction du complément à l'unité de $ax/1+ax$, soit $1/1+ax$.

Pour déterminer la pente m et la constante de vitesse vraie k_j^0 (T), il était nécessaire de disposer du maximum de points expérimentaux. Dans la figure 23 B, nous avons porté les valeurs de $\log_{10} k_j$ pour les symétriques A' et D' des échantillons A et D. Les résultats obtenus par résolution graphique sont donnés dans le tableau III.

La courbe $m = f(T^\circ\text{K})$ est représentée par la figure 23 C. La variation est linéaire en fonction de la température et $\frac{dm}{dT}$ a été trouvée égale à :

$$\frac{dm}{dT} = -4,2 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{K}^{-1}\text{)}$$

La représentation d'Arrhénius de $\log_{10} k_j^\circ$ fournit l'énergie d'activation vraie $E^\circ(T)$:

$$E^\circ(T) = 80,6 \text{ kcal/mole}$$

L'énergie d'activation apparente calculée $E(a, T, x)$ à composition constante est obtenue par application des deux relations :

$$E(T, a, x) = E^\circ(T) + RT^2 \cdot L_n \left(\frac{ax}{1 + ax} \right) \cdot \frac{dm}{dT} \quad \text{pour } r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3)$$

$$E(T, a, x) = E^\circ(T) + RT^2 \cdot L_n \left(\frac{1}{1 + ax} \right) \cdot \frac{dm}{dT} \quad \text{pour } r_m(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3)$$

Pour l'intervalle de température $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$, l'écart calculé $\Delta E = |E(T, a, x) - E^\circ(T)|$ est donné dans le tableau suivant :

ΔE calculée (kcal/mole)		Energie d'activation expérimentale E (kcal/mole)	
A	0,07	A	86,0
B*	0,06	B*	85,6
C	0,09	C	85,6
D	0,14	D	84,6

et il reste inférieur à l'erreur systématique commise lors de la détermination expérimentale de l'énergie d'activation des échantillons A, B, B*, C et D dont les résultats sont donnés dans le tableau précédent. (L'écart entre l'échantillon B et les quatre autres échantillons à granulométrie variable provient du nombre de points expérimentaux utilisés dans la représentation d'Arrhénius ; avec 3 valeurs de k_j , $E(B) = 84,0 \text{ kcal/mole}$).

L'influence de la compression est obtenue par comparaison des constantes de vitesse k_j pour les échantillons B et B*. Cette compression n'a aucun effet sur les résultats cinétiques du régime de diffusion.

Le modèle de Komatsu permet donc de mettre en relief la faible influence de la granulométrie sur la vitesse du régime de diffusion.

β - Discussion des résultats

La théorie de Komatsu s'applique correctement au régime de diffusion de la réaction à l'état solide étudiée et elle permet de dégager les points suivants :

- la vitesse est minimale et l'énergie d'activation maximale quand le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ est égal à l'unité. Le facteur composition modifie notablement les données cinétiques du régime de diffusion.
- la vitesse est maximale quand la granulométrie des réactifs est identique mais celle-ci a peu d'effet sur les résultats cinétiques. La compression des réactifs n'apporte aucune modification au régime de diffusion.

Par contre, le terme $ax/(1 + ax)$ ne permet pas d'exprimer conjointement et dans la même fonction les variations de composition et de granulométrie. Il s'avère nécessaire de pondérer les deux coefficients a et x . La constante de vitesse apparente globale dépend de deux constantes de vitesse partielle :

$$k_j(T, a, x) = f \left\{ k_j^{\circ}(T)_a \cdot \left(\frac{ax}{1 + ax} \right)^m_a, k_j^{\circ}(T)_x \cdot \left(\frac{ax}{1 + ax} \right)^m_x \right\}$$

D'autre part, le coefficient m doit être pris supérieur ou égal à l'unité dans la théorie de Komatsu. Ce dernier point est vérifié dans le cas des échantillons à composition variable mais non dans celui des échantillons à granulométrie variable. Pour ces derniers, l'arrangement des sphères dans le modèle est supérieur au cas idéal.

La grande affinité de l'oxyde de lithium pour l'alumine fournit une vitesse de diffusion élevée : elle pourrait expliquer la disparité qui existe entre les facteurs granulométrie et composition. En effet, la vitesse de consommation

de l'oxyde de lithium par l'alumine est plus sensible à une variation de la teneur en alumine dans le mélange réactionnel qu'à une modification du rayon de la particule d'alumine.

L'existence d'un arrangement supérieur au cas idéal peut également recevoir une explication si l'on admet, à un instant donné, que les sphères d'alumine qui entourent la sphère centrale de carbonate de lithium se subdivisent en particules de dimensions beaucoup plus faibles, augmentant de cette façon le nombre de points de contact.

Explicitation du coefficient m

La théorie de Komatsu comporte un autre point intéressant : celui de l'analyse du coefficient m, en particulier pour le cas-limite $m = 0$ qui devrait correspondre au passage à l'état fondu de l'un des réactifs (voir annexe n° 4). L'examen des figures 22B et 23B souligne bien la variation linéaire de la fonction $m = f(T^{\circ}K)$. On peut donc poser $m = \alpha - \beta T$ et l'on obtient :

1 - granulométrie variable

$$\alpha = 0,616 \quad \beta = \frac{dm}{dT} = -4,85.10^{-4} \text{ (}^{\circ}K^{-1}\text{)} \quad T_{m=0} = 1260^{\circ}K$$

2 - composition variable

$$\alpha = 18,680 \quad \beta = \frac{dm}{dT} = -1,55.10^{-2} \text{ (}^{\circ}K^{-1}\text{)} \quad T_{m=0} = 1205^{\circ}K$$

Dans les deux cas, la température $T_{m=0}$ devrait s'apparenter au point de fusion du carbonate de lithium, soit $996^{\circ}K$ ($723^{\circ}C$). On peut constater qu'il existe un écart important entre les résultats expérimentaux et la théorie. Le fait remarquable reste la similitude des deux températures $T_{m_a=0}$ et $T_{m_x=0}$; m_a et m_x sont proportionnels :

$$m_x = \lambda \cdot m_a \quad \lambda = \frac{\alpha_x}{\alpha_a} = \frac{\beta_x}{\beta_a} \neq 31$$

Il y a donc relation directe entre le point de fusion du carbonate de lithium et la température $T_{m=0}$.

Formation éventuelle de LiAl_5O_8

Puisqu'il y a variation continue de la constante de vitesse et de l'énergie d'activation en fonction de la composition, le mécanisme de la diffusion n'implique pas la formation du spinelle LiAl_5O_8 .

Comparaison avec les travaux antérieurs

Les données cinétiques de Maslova et Lileev (paragraphe 4.1) correspondent à l'application de la loi de Jander non modifiée à des mélanges équi-moléculaires $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$:

Maslova et Lileev		A	B	E^*	C	D	
$k (600^\circ\text{C}) = 1.67$	$k (610^\circ\text{C})$	1.430	1.80	1.760	1.520	1.40	$\times 10^5$
$k (700^\circ\text{C}) = 0.34$	$k (700^\circ\text{C})$	1.320	1.475	1.590	1.364	1.186	$\times 10^3$

$$(k \text{ en } \left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 / \text{minute})$$

Pour les deux séries de résultats, les constantes de vitesse à 600°C et 610°C sont similaires. Mais pour l'isotherme 700°C , la valeur fournie par Maslova et Lileev est déjà de l'ordre du tiers de celles des échantillons à granulométrie variable.

La théorie de Komatsu rejoint le modèle de Jander quand le coefficient m est nul ou quand le terme $ax/l + ax$ est égal à l'unité (voir annexe). Dans ce sens, l'énergie d'activation obtenue par Maslova et Lileev ne peut être comparée qu'à l'énergie d'activation vraie $E^\circ(T)$ à composition constante dans le modèle de Komatsu :

$$E(\text{Maslova} - \text{Lileev}) = 47,6 \text{ kcal/mole} \quad E^\circ(T) \text{ composition} \\ \text{cste} = 80,6 \text{ kcal/mole}$$

(nous avons vu, par ailleurs, que l'énergie d'activation apparente $[E, a, x]$ s'écarte peu de la valeur de $E^\circ(T)$ pour les échantillons à granulométrie variable).

Nos résultats sont donc sensiblement plus élevés que ceux établis par Maslova et Lileev.

4.4.2 - Décomposition isotherme

Le processus de décomposition isotherme est lié à l'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \\ k_M = k_M^0 \left\{ \frac{ax}{1 + ax} \right\}^m \end{array} \right\} = k_M t$$

Les courbes transformées $\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \} = f(t)$ sont données dans les figures 24 et 25. Les constantes de vitesse k_M et le domaine d'application figurent dans le tableau IV.

L'examen du processus de décomposition isotherme, à l'aide du modèle de Komatsu, est analogue à celui du régime de diffusion.

α - Représentation d'Arrhénius

Influence de la composition

Le tracé de la fonction $\log_{10} k_M = f(1/T)$ est donné dans la figure 26. Contrairement au cas du régime de diffusion, les points expérimentaux s'alignent parfaitement sur une droite et ce, pour les trois échantillons B, B2 et B5. Les énergies d'activation expérimentales figurent dans le tableau ci-dessous :

E (B)	= 61,0 kcal/mole
E (B2)	= 67,7 kcal/mole
E (B5)	= 68,6 kcal/mole

La constante de vitesse vraie $k_M^0(T)$ est déterminée pour 5 isothermes (figure 27 A), de même la valeur du coefficient m , exprimée par la pente de la droite

$$\log_{10} k_M = f \left\{ \log_{10} \frac{ax}{1 + ax} \right\}.$$

Les résultats numériques figurent dans le tableau IV .

La représentation d'Arrhénius (*figure 26*) de la constante de vitesse vraie $k_M^o = K_M e^{-\frac{E^o}{RT}}$ conduit à la valeur suivante :

$$E^o(T) \text{ composition} = 70,7 \text{ kcal/mole}$$

L'énergie d'activation apparente calculée $E(T, a, x)$ a été obtenue pour les trois échantillons par application , sur l'intervalle de température $580^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$, de la relation :

$$E(T, a, x) = E^o(T)_a + \frac{2,30.R}{3} \cdot \log_{10}\left(\frac{ax}{1+ax}\right) \cdot \frac{dm}{dT} \cdot \left(\frac{T_2^3 - T_1^3}{T_2 - T_1}\right)$$

La valeur du coefficient dm/dT correspond à la valeur de la pente de la droite $m = f(T^\circ\text{K})$ (*figure 27B*) :

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_a = + 7,3.10^{-3} (^\circ\text{K}^{-1})$$

La confrontation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées de l'énergie d'activation se dégage de l'examen du tableau suivant :

Echantillon	E expérimentale (kcal/mole)	E calculée (kcal/mole)	ΔE (kcal/mole)	$\Delta E/E \%$
B°	70,7			
B5	68,6	67,8	0,8	1,1
B2	67,7	64,4	3,3	4,8
B	61,0	60,3	0,7	1,1

Influence de la granulométrie et de la compression

La représentation de la fonction à composition constante $\log_{10} k_M^o = \left\{ \log_{10}\left(\frac{ax}{1+ax}\right) \right\}_x$ est donnée dans la *figure 28 A*. Les valeurs obtenues pour la constante de vitesse vraie k_M^o et le coefficient m figurent dans le tableau IV . Cette fois-ci encore le cas de la granulométrie variable pour la décomposition est différent du cas analogue pour le régime de diffusion : la variation de la fonction

$\log_{10} k_M$ est continue et la figure ne présente plus de propriétés de symétrie.

L'énergie d'activation vraie à composition constante $E^\circ(T)_x$ a été trouvée égale à :

$$E^\circ(T)_x = 65,6 \text{ kcal/mole}$$

La figure 28B représente les variations de la fonction $m = f(T^\circ K)$. Celles-ci sont linéaires et la pente de la droite est égale à :

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_x = + 3,80.10^{-3} (\text{°K}^{-1})$$

Le tableau ci-dessous permet de comparer les énergies d'activation expérimentales et les énergies d'activation apparentes calculées :

Echantillon	E expérimentale (kcal/mole)	E calculée (kcal/mole)	ΔE (kcal/mole)	$\Delta E/E$ %
$E^\circ(T)_x$	65,6			
D	64,4	64,6	0,2	0,3
A	61,3	62,4	0,9	1,4
B	61,1	60,0	1,1	1,8
B*	73,3	60,0	13,3	18,1
C	60,1	57,2	2,9	4,8

Mis à part le cas de l'échantillon B* (cas de la compression préalable des réactifs), les énergies d'activation expérimentales rendent compte correctement de la théorie de Komatsu. L'influence de la compression est cette fois-ci remarquable : elle accélère notablement le processus de décomposition du carbonate de lithium (sauf pour l'isotherme 610°C, proche de la température d'initiation de la réaction de décomposition du carbonate de lithium, pour lequel la constante de vitesse k_M de l'échantillon B* est légèrement inférieure à celle de l'échantillon B).

β - Discussion des résultats

De l'étude précédente, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

- la vitesse de la réaction de décomposition est minimale quand le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ est égal à l'unité ; dans ce cas, la constante de vitesse et l'énergie d'activation du processus sont conjointement minimum.

- la vitesse de la réaction de décomposition est maximale quand le rayon de la particule est minimum ; la constante de vitesse et l'énergie d'activation sont alors conjointement maximum.

- la compression préalable des réactifs affecte notablement la vitesse du processus de décomposition dans le sens de son augmentation.

Les facteurs composition et granulométrie ne peuvent pas être des variables simultanées de la fonction $ax/1 + ax$; il est nécessaire à nouveau de pondérer les paramètres a et x . Mais l'écart entre les résultats cinétiques des échantillons à composition variable et à granulométrie variable demeure nettement inférieur à celui observé dans le cas du régime de diffusion.

Explicitation du coefficient m

Le traitement du processus de décomposition selon la théorie de Komatsu est original dans la mesure où la pente dm/dT est positive, dans les deux cas : granulométrie, composition variables.

1 - granulométrie variable

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_x = + 3,80.10^{-3} \text{ (}^\circ\text{K}^{-1}) \quad \alpha = 3,20 \quad T_{m_x=0} = 843^\circ\text{K (570}^\circ\text{C)}$$

2 - composition variable

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_a = + 7,30.10^{-3} \text{ (}^\circ\text{K}^{-1}) \quad \alpha = 4,35 \quad T_{m_a=0} = 595^\circ\text{K (322}^\circ\text{C)}$$

Les valeurs $T_{m_x=0}$ et $T_{m_a=0}$ sont inférieures à la température d'initiation du

processus de décomposition ; donc, en théorie, la réaction de décomposition se déroule à l'état fondu, le réactif liquide ne pouvant être que le carbonate de lithium. Cette déduction est surprenante. Elle rend compte néanmoins des anomalies rencontrées dans la présente analyse par rapport à la théorie de Komatsu :

- 1 - Dans le cas des échantillons à composition variable, l'énergie d'activation est obtenue directement par tracé de la droite

$$\log_{10} k_M = f(1/T)$$

- 2 - Pour les échantillons à granulométrie variable, la fonction

$$\log_{10} k_M = f \left\{ \log_{10} \left(\frac{ax}{1 + ax} \right) \right\} \text{ ne présente plus de propriétés de symétrie.}$$

D'autre part, les deux températures $T_{m=0}$ et $T_{m=0}^a$ ne sont plus identiques. Mais la valeur de $T_{m=0}^a$ est remarquable ; elle correspond, à 10°C près, à la température d'initiation T_a du processus de décomposition.

4.4.3 - Conclusion

Nous avons pu apprécier la validité de la théorie de Komatsu dans les paragraphes précédents. Elle permet de déterminer avec précision l'influence de paramètres fondamentaux tels que la composition, la granulométrie et la compression. Dans ce sens, son application reste très utile pour obtenir un contrôle de fabrication.

Sur un plan plus théorique, l'emploi du modèle de Komatsu permet de déceler plusieurs points intéressants qui concernent directement le mécanisme de la réaction à l'état solide. Mais la nature du coefficient m n'ayant été définie par Komatsu que par analogie expérimentale ($T_{m=0} \neq T_f$), il n'est pas possible d'expliquer correctement ces divers points.

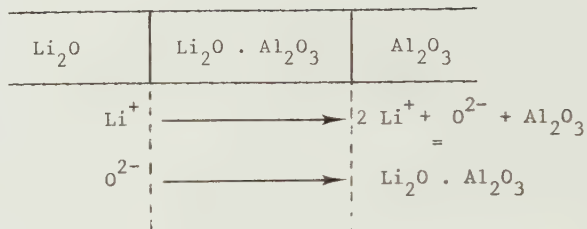
4.5 - Examen du régime de diffusion

4.5.1 - Les mécanismes de la diffusion

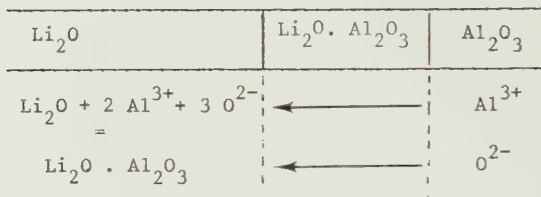
Dans l'hypothèse d'une diffusion en volume, les mécanismes les plus plausibles de la réaction $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ sont donnés dans les trois

schémas ci-dessous :

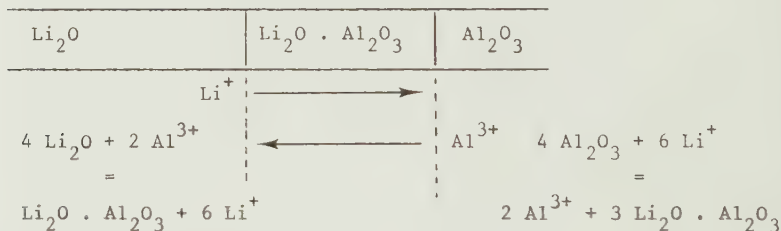
a)



b)



c)



4.5.2 - Les différents modèles de la diffusion

Le modèle de diffusion de Jander est fondé sur plusieurs hypothèses simplificatrices qui peuvent ne pas être vérifiées dans la réalité réactionnelle. Le modèle de Jander-Komatsu nécessite principalement le maintien des conditions suivantes :

- 1 - le coefficient de diffusion D est constant
- 2 - l'activité des réactifs est constante dans le temps de part et d'autre de l'interface

- 3 - la diffusion superficielle n'a pas lieu
- 4 - la diffusion en volume est uni-directionnelle
- 5 - la croissance de la couche compacte de diffusion suit la loi parabolique
- 6 - le rapport $Z = \text{volume du produit formé} / \text{volume du réactif consommé}$, est égal à l'unité

Dans notre étude, le modèle de Jander-Komatsu ne permet pas une analyse approfondie du processus de diffusion. Nous avons donc examiné différemment le régime de diffusion :

- a) à l'aide de plusieurs modèles proposés dans la littérature (cf. annexe n° 3)
- b) en admettant que certaines hypothèses du modèle de Jander ne soient pas vérifiées.

α - Diffusion superficielle

Pour l'alumine-alpha, la température de Tammann, qui correspond à la mobilité commençante des ions dans le réseau, est fournie par la relation :

$$T_{\text{(Tammann)}}^{\circ\text{K}} = 0,52 \cdot T_f^{\circ\text{K}} (\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha) \simeq 1.190^{\circ\text{K}}$$

De même, la température de Tammann de l'oxyde de lithium est de :

$$T_{\text{(Tammann)}}^{\circ\text{K}} = 0,52 \cdot 1.705^{\circ\text{K}} \simeq 886^{\circ\text{K}}$$

La température des essais cinétiques est donc systématiquement inférieure à la température de Tammann de l'alumine-alpha. S'il existe une diffusion en volume de Li_2O dans Al_2O_3 , celle-ci ne doit impliquer qu'une faible mobilité des ions Al^{3+} , ce qui exclut, de ce fait, les mécanismes de diffusion (b) et (c) du paragraphe 4.5.1. Inversement, le mécanisme (a) est viable car il ne fait intervenir que la diffusion des ions Li^+ et O^{2-} ; ces derniers sont mobiles dans le réseau d'oxyde de lithium dans la gamme de température utilisée : $850^{\circ\text{K}}$ à $990^{\circ\text{K}}$.

β - Modèle de Dunwald-Wagner

Dans ce modèle de diffusion, l'application de la deuxième loi de Fick conduit à la loi de Serin-Ellickson :

$$(1 - \alpha) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp. (-n^2 kt) ; k = \frac{\pi^2 D}{r^0^2}$$

k = constante de vitesse

D = coefficient de diffusion

r⁰ = rayon initial de la particule sphérique

Sous cette forme, la loi de Serin-Ellickson est d'un emploi difficile. Nous avons utilisé la simplification introduite par Bromwich (60). La série

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp (-\pi^2 x) \quad \text{se met sous la forme :}$$

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp (-n^2 x) = -\frac{1}{2} + \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \cdot \left\{ \frac{1}{2} + \sum_{n=0}^{n=\infty} \exp. \left(\frac{-\pi n^2}{x}\right) \right\}$$

En intégrant par rapport à x, il advient :

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp (-n^2 x) = \frac{x}{2} - (\pi x)^{1/2} \int \left[\left(\frac{\pi}{x}\right)^{1/2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \exp \left(-\frac{\pi n^2}{x}\right) dx \right] + \frac{\pi}{6}$$

Quand x est petit, le terme intégral est négligeable et l'équation de la diffusion sphérique de Serin-Ellickson se réduit à

$$1 - \alpha = \frac{3x}{2} - \frac{6}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{x} + 1$$

$$\alpha = \frac{6}{\pi^{3/2}} \cdot \sqrt{kt} - \frac{3}{2} \cdot kt$$

Gallagher (51) a montré que la simplification de Bromwich pouvait être appliquée jusqu'à un degré d'avancement de l'ordre de 0,80.

La relation simplifiée de Serin-Ellickson a été appliquée à plusieurs échantillons et plusieurs essais isothermes. La validité du modèle de diffusion examiné

est obtenue par observation de la fonction k (Serin-Ellickson) $= f(\alpha)$. Si le modèle est applicable, la constante de vitesse k doit être indépendante du degré d'avancement α .

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 29. Le modèle de Dunwald-Wagner est inapplicable dans notre étude. La constante de vitesse évolue avec le degré d'avancement de la réaction : faiblement pour l'échantillon B, d'une façon plus marquée pour les échantillons B₂ et B₅.

γ - Modèles issus de l'équation de diffusion de Barrer

Loi de Ginstling-Brounshtein

Le modèle de Ginstling-Brounshtein dérive directement du modèle de Jander ; l'originalité de ce modèle consiste à décrire la croissance de la couche compacte de diffusion par l'équation de Barrer. La loi de Ginstling-Brounshtein s'énonce :

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{(G-B)} t$$

Les variations de la fonction $k_{(G-B)} = f(\alpha)$ sont données dans la figure 30.

Pour l'échantillon B, la constante de vitesse varie très peu avec le degré d'avancement α . La variation de $k_{(G-B)}$ devient plus importante quand la concentration en alumine croît dans l'échantillon. Néanmoins, le modèle de Ginstling-Brounshtein n'est pas très éloigné du régime de diffusion réel.

Loi de Valensi

Elle est réalisée par la relation

$$\frac{Z - (Z - 1) (1 - \alpha)^{2/3} - \{ 1 + (Z - 1) \alpha \}^{2/3}}{Z - 1} = k_{(V-C)} t$$

$$Z = \frac{\text{volume du produit formé}}{\text{volume du réactif consommé}}$$

Dans notre étude, l'introduction du coefficient Z dans le régime de diffusion était particulièrement intéressante puisqu'elle permettait de déceler l'influence de la variété cristallographique de l'aluminate de lithium formé sur le processus de diffusion.

Le coefficient Z a été déterminé à partir des densités des produits et des réactifs à 25°C sans tenir compte de la dilatation :

$$d(\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha) = 3,98 \text{ g/cm}^3$$

$$d(\text{LiAlO}_2 - \alpha) = 3,38 \text{ g/cm}^3$$

$$d(\text{LiAlO}_2 - \gamma) = 2,56 \text{ g/cm}^3$$

$$Z(\alpha) = 1,516$$

$$Z(\gamma) = 2,021$$

Pour chaque isotherme étudié, nous avons tracé les deux fonctions $k_{(C-V)} = f(\alpha)$ correspondant aux deux variétés de l'aluminate de lithium. Les résultats sont reproduits dans la figure 31. On peut y noter que les variations de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement sont analogues à celles obtenues par application du modèle de Ginstling-Brounshtein. La variété cristallographique de l'aluminate de lithium formé n'influe pas notablement le régime de diffusion. Pour un isotherme donné, les deux courbes $k-\alpha = f(\alpha)$ et $k-\gamma = f'(\alpha)$ sont pratiquement parallèles ; la valeur de la constante de vitesse étant systématiquement supérieure pour la variété gamma.

δ - Théorie de Tammann

Dans la théorie de Tammann, le coefficient de diffusion D n'est plus assimilé à une constante mais il est inversement proportionnel au temps t, ce qui revient à poser que la vitesse de croissance de la couche compacte de diffusion e est elle aussi inversement proportionnelle au temps :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{et}$$

Loi de Krogler-Ziegler

Cette loi résulte de l'application de la théorie de Tammann au modèle de Jander :

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]^2 = k \cdot L_n t$$

L'analyse de l'évolution de la constante de vitesse $k_{\text{(Krogler-Ziegler)}}$ en fonction du degré d'avancement α est donnée dans la figure 32. Les variations de k sont considérables et rendent le modèle de Krogler-Ziegler inapproprié.

Modèle modifié de Ginstling-Brounshtein

Hulbert a appliqué la théorie de Tammann aux équations cinétiques dérivées de la relation de diffusion de Barrer :

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot \text{Lnt} \quad (\text{Ginstling-Brounshtein})$$

$$\frac{Z - (Z - 1) (1 - \alpha)^{2/3} - [1 + (Z-1)\alpha]^{2/3}}{Z - 1} = k \cdot \text{Lnt} \quad (\text{Valensi-Carter})$$

Comme pour la loi de Krogler-Ziegler, les modifications apportées par Hulbert au modèle de Ginstling-Brounshtein ne peuvent trouver aucune application (figure 33).

Variation de l'activité des réactifs à l'interface

Zhuravlev, Lesokhin et Tempelman (61) ont proposé une modification du modèle de Jander dans laquelle l'activité du réactif diffusant est proportionnelle à la fraction de réactif n'ayant pas réagi $(1 - \alpha)$:

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{e} (1 - \alpha) \quad e = \text{couche compacte de diffusion}$$

$$\left\{ \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right)^{1/3} - 1 \right\}^2 = k_{(Z-L-T)} t$$

La figure 34 met en évidence l'évolution rapide de la constante de vitesse $k_{(Z-L-T)}$ en fonction du degré d'avancement α . Le modèle de Zhuravlev ne peut pas être adapté à la présente étude.

Conclusion

Du précédent examen, il ressort finalement que :

- 1 - seul le modèle de Jander, adapté par Komatsu à la diffusion entre réactifs sphériques par points de contact, s'applique correctement à notre étude.
- 2 - les modèles de diffusion, d'une conception plus moderne que celui de Jander, ne donnent pas satisfaction. Néanmoins, la relation de Valensi-Carter nous a permis d'établir la faible influence directe de la variété cristallographique de l'aluminate de lithium sur les résultats cinétiques.
- 3 - les lois du degré d'avancement en fonction du temps issues de la variation de la constante de diffusion D (Théorie de Tammann) ou de l'activité des réactifs sont inapplicables.

ε - Le régime logarithmique

Nous avons pu établir, par examen de plusieurs fonctions transformées du type $f(\alpha) = \text{Log. } t$, que les tracés isothermes, quel que soit l'échantillon, admettent une loi logarithmique du degré d'avancement en fonction du temps :

$$\alpha = A \log_{10} t + B$$

A et B = Cstes

Les courbes transformées $\alpha = f(\log_{10} t)$ sont données dans *les figures 35 à 38*. Les paramètres numériques du régime logarithmique sont fournis dans le tableau V.

Le régime logarithmique présente les caractéristiques suivantes :

- la loi de vitesse est de la forme $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{t}$
- il présente un domaine commun avec le régime de diffusion décrit par la loi de Jander puis l'enchaîne

Pour t faible, le degré d'avancement est régi par la loi logarithmique. Quand t croît, seule la loi parabolique intervient. Le domaine d'application de la loi logarithmique est toujours faible et ne concerne que quelques couches d'atomes du constituant que reçoit la diffusion.

La loi logarithmique est employée également pour exprimer l'avancement d'une transformation interne d'un solide en fonction du temps :

permittivité magnétique (62) , viscosité magnétique (63)

Discussion

Le régime de diffusion



dès qu'il constitue l'étape régulatrice du système, devrait le rester jusqu'à des valeurs du degré d'avancement proches de l'unité.

Il est donc logique d'admettre que la loi logarithmique $\alpha = A \log_{10} t + B$ est liée à la diffusion de l'oxyde de lithium dans la couche d'aluminate de lithium. Le régime logarithmique vient donc se placer après la diffusion en volume suivant le modèle de Jander et son existence est consécutive à une modification d'un ou de plusieurs paramètres de la diffusion en volume.

Nous avons déjà examiné dans les paragraphes précédents l'incidence sur les résultats expérimentaux de plusieurs modifications apportées au modèle de Jander. Le régime logarithmique ne peut pas être expliqué par :

- 1 - une variation de la concentration d'oxyde de lithium à l'interface externe $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiAlO}_2$ (loi de Zhuravlev)
- 2 - l'introduction du coefficient $Z = \frac{\text{volume du produit formé}}{\text{volume du réactif consommé}}$ (loi de Valensi)
- 3 - la variation de la constante de diffusion D selon la théorie de Tammann.

Les loi logarithmiques issues de cette théorie (Krogler-Ziegler, Valensi et Ginstling-Brounshtein modifiées) ne sont pas comparables à la loi logarithmique simple $\alpha = A \log_{10} t + B$ et ne possèdent aucun domaine d'application.

Nous avons déjà signalé (cf. paragraphe 4.2) que le lit poreux que constitue l'échantillon subit en cours d'essai de profondes modifications.

En effet, la formation simultanée des deux variétés cristallographiques α et γ de l'aluminate de lithium et l'existence de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ qui s'effectue avec une variation volumique considérable ($\Delta V \sim 30 \%$) provoquent une recristallisation rapide de la couche compacte d'aluminate de lithium et finalement sa désagrégation.

Ce phénomène peut affecter considérablement l'avancement du régime de diffusion en volume suivant le modèle de Jander.

L'influence de la recristallisation de la couche compacte de diffusion sur la forme de la loi du degré d'avancement du régime de diffusion a été mise en évidence et formulée par Streiff (49) dans le cas de l'oxydation du calcium massif.

Modèle expérimental

On peut donner une représentation simple du régime logarithmique si l'on admet que le processus régulateur de la marche de la transformation globale n'est plus la diffusion en volume mais le mécanisme de transport de Li_2O à travers la couche recristallisée d'aluminate de lithium qui forme un lit poreux constitué de très fines particules d'aluminate de géométrie quelconque.

Si q est la quantité totale de matière diffusante qui parvient à l'instant t au contact de la couche compacte d'aluminate de lithium, on peut exprimer que la vitesse de migration dq/dt dans la couche recristallisée est constamment ralentie par la croissance de cette couche :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k}{e}$$

$k = \text{Cste}$

$e = \text{épaisseur de la couche recristallisée}$

Or, la vitesse de croissance de la couche recristallisée est souvent assimilée à une constante dans le temps et égale à la vitesse de recristallisation interne de

la couche compacte de diffusion :

$$\frac{de}{dt} = b \qquad e = bt$$

donc

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k}{bt} \qquad q = \frac{k}{b} \text{Log } t + q^{\circ}$$

et puisque la quantité q est constamment proportionnelle au degré d'avancement de la transformation globale $\alpha = \Gamma \cdot q$ (Γ = Cste de proportionalité)

$$\alpha = \Gamma \cdot \frac{k}{b} \cdot 2,30 \log_{10} t + \Gamma \cdot q^{\circ}$$

$$\alpha = A \log_{10} t + B \quad \text{avec } A = \Gamma \cdot \frac{k}{b} \cdot 2,30 \quad B = \Gamma \cdot q^{\circ}$$

Ce modèle simple a le mérite de pouvoir expliquer certaines caractéristiques du régime logarithmique :

- la diffusion du réactif Li_2O dans la couche recristallisée n'est pas unidirectionnelle mais quelconque. La loi logarithmique ne présente pas un terme relevant de la symétrie sphérique.

- quand la température de l'essai isotherme croît, la constante de vitesse b du processus de recristallisation interne augmente peu, la valeur de l'énergie d'activation d'un tel processus étant toujours faible, donc :

- 1 - la pente A de la droite $\alpha = A \log_{10} t + B$ qui est inversement proportionnelle à la constante de vitesse b , diminue faiblement
 - 2 - la constante de vitesse k_j du régime de diffusion en volume suivant le modèle de Jander croît beaucoup plus vite avec la température de l'essai que la constante de vitesse b du processus de recristallisation interne, ce qui provoque une extension du domaine d'application du régime de diffusion en volume et une diminution parallèle du domaine du régime logarithmique et son déplacement vers les α croissants.
- le rayon initial r° de la sphère d'alumine n'intervient pas dans ce modèle donc la granulométrie des constituants ne doit pas influencer la valeur de la pente A .

En fait, le régime logarithmique pourrait correspondre à un mécanisme de diffusion différent et plus complexe que celui donné dans la représentation précédente. Il faut encore tenir compte des deux facteurs suivants :

- a) quand la couche compacte de diffusion d'aluminate de lithium recristallise, la couche poreuse renferme de très petits domaines d'alumine entourés par une matrice d'aluminate dans lesquels la diffusion est du type superficiel.
- b) le régime de diffusion est sensible aux variations thermiques au sein du lit poreux dues à l'existence d'une réaction exothermique. Or, la réaction $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{LiAlO}_2$ est exothermique et la recristallisation de la couche compacte peut créer un déséquilibre thermique local important.

Anderson et Gallagher (64) ont montré, dans le cas d'une réaction solide - gaz (oxydation métallique), que les deux facteurs précédents peuvent devenir les processus régulateurs du mécanisme de diffusion ; la loi de vitesse est alors analogue à la relation d'Elovich :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot \exp(-p\alpha)$$

Conclusion

En définitive, le régime logarithmique est lié aux modifications cristallines apportées à la couche compacte de diffusion d'aluminate de lithium durant la transformation globale du système, mais on ne peut établir que des hypothèses pour ce mécanisme particulier du régime de diffusion.

V - ETUDE DES CAS LIMITES EXPERIMENTAUX

5.1 - Essais sous pression atmosphérique d'anhydride carbonique

Ce type d'essai n'a été effectué que pour l'échantillon B.

La température de réactivité commençante du système alumine-carbonate de lithium a été déterminée par analyse thermogravimétrique non isotherme à l'aide d'une progression linéaire lente de la température en fonction du temps : 50°C/heure. Elle est égale à :

$$645^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$$

Vu l'intervalle restreint de température, délimité par cette température d'initiation et le point de fusion du carbonate de lithium (726°C), nous n'avons étudié l'avancement isotherme du système qu'à trois températures : 660°C, 680°C et 700°C.

Les courbes $\alpha = f(t)$ sont données dans la figure 39.

5.1.1 - Caractéristiques des courbes d'avancement

Nous n'avons fourni dans la figure 39 que la partie des courbes $\alpha = f(t)$ comprise entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 0,5$ car celle-ci constitue la zone remarquable : l'allure des courbes d'avancement de la transformation globale est en effet tout à fait différente de celle des tracés isothermes obtenus sous pression atmosphérique d'air.

Il faut remarquer tout d'abord que les trois tracés isothermes ont une forme similaire et que la vitesse du système croît très vite avec la température de l'essai.

La période initiale possède une vitesse constamment décroissante. On ne peut plus déceler une zone accélératoire bien que le degré d'avancement initial isotherme α° soit proche de zéro :

$$\alpha^{\circ} (660^{\circ}\text{C}) = 0,0035$$

$$\alpha^{\circ} (680^{\circ}\text{C}) = 0,0175$$

$$\alpha^{\circ} (700^{\circ}\text{C}) = 0,050$$

L'examen thermogravimétrique non isotherme confirme d'ailleurs que, lorsque la température d'initiation est atteinte, l'avancement du système se fait à vitesse décroissante.

La période de vitesse décroissante est suivie d'une période à vitesse constante. La courbe $\alpha = f(t)$ devient une droite.

Il existe une analogie frappante entre la valeur de la température d'initiation des essais sous pression atmosphérique d'air pour le carbonate de lithium seul et celle du système alumine-carbonate de lithium sous anhydride carbonique.

5.1.2 - Influence de la pression d'anhydride carbonique

Quand P° est supérieure à la pression de dissociation à l'équilibre P , la réaction de décomposition du carbonate de lithium est à l'équilibre :



La vitesse de décomposition est nulle.

Il est évident que l'étape réactionnelle régulatrice de la marche du système est la réaction solide-gaz. L'avancement du système n'est dû qu'à la consommation de Li_2O dans le régime de diffusion :



5.1.3 - Discussion

Nos résultats expérimentaux, qui ne concernent l'avancement du système qu'à une seule pression d'anhydride carbonique, sont insuffisants pour que nous puissions expliciter les changements de régime cinétique observés par rapport aux essais réalisés sous pression atmosphérique d'air.

Néanmoins, il est possible de confronter nos données à certains modèles expérimentaux connus.

Hypothèse d'une couche non protectrice

α - Passage par une phase adsorbée

Barret (65) a montré que, si la réaction de décomposition solide-gaz directe (sans passage par une phase adsorbée) a une faible probabilité d'exister, les deux processus régulateurs de la réaction sont :

- (1) dissociation du solide sur la fraction non recouverte de l'interface pour donner des molécules adsorbées :



- (2) désorption du gaz :



La loi du degré d'avancement s'écrit alors :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} \cdot \left\{ \frac{\theta^{\circ}}{k_e} + \frac{\theta^*}{k_a P} \right\} \cdot \frac{r^{\circ} \phi}{3M(\theta^{\circ} - \theta^*)} = t$$

r° : rayon initial

ϕ et M : masses volumique et atomique

P : pression de CO_2

θ° : taux de recouvrement à l'équilibre du processus (1) égal à $\frac{K_e}{1 + K_e}$

θ^* : " " " d'adsorption sous la pression P , égal à $\frac{KaP}{1 + KaP}$

Vu la forme de la loi du degré d'avancement, qui reste une expression de la forme

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt \quad \text{avec } K = f(P, P^{\circ}, \theta^{\circ}, \theta^*, T)$$

il est peu probable que les modifications de régime cinétique du système alumine-carbonate en fonction de la pression de CO_2 soient liées à un processus régulateur mettant en jeu une phase adsorbée.

β - Changement de régime de deuxième espèce (65)

Lorsque la différence ($P - P^0$) est très petite, la vitesse de germination est fortement ralentie et il peut y avoir des modifications morphologiques importantes de la couche du produit de la réaction au cours du temps.

R. de Hartoulari, dans le cas de la décomposition du monoammoniate de bromure de lithium, a montré que la période accélératoire initiale des courbes $\alpha = f(t)$ (couche non protectrice à germination instantanée) s'allonge et se transforme en une période de vitesse décroissante quand la pression tend vers la pression de dissociation à l'équilibre (66).

Hypothèse d'une couche protectrice

La période de vitesse décroissante des trois tracés isothermes $\alpha = f(t)$ a été analysée en fonction du modèle de diffusion sphérique de Dunwald-Wagner. En utilisant la forme simplifiée de la loi de Serin et Ellickson (cf. paragraphe 4.5), la constante de vitesse k_{S-E} est obtenue pour chaque point du tracé expérimental $\alpha = f(t)$ par résolution de l'équation :

$$(k_{S-E})^{1/2} = \frac{1,0775 - (1,160 - 1,216)^{1/2}}{0,608 \cdot (t)^{1/2}}$$

Nous avons pu constater que la période initiale descélératoire correspond bien à une diffusion sphérique selon la loi de Serin et Ellickson. Le tracé isotherme à 660°C en fournit un bon exemple car la vitesse de la transformation globale est faible et la majeure partie du tracé correspond à une vitesse décroissante. Les résultats numériques du degré d'avancement expérimental et calculé figurent dans le tableau VI. La figure 40 confronte le tracé calculé au tracé expérimental. Ceux-ci coïncident d'une façon satisfaisante.

5.2 - Essais sous vide

Ces essais ne concernent que l'échantillon B ou le carbonate de lithium seul.

5.2.1 - Echantillons alumine-carbonate de lithium

Sous vide, la vitesse de la réaction solide-gaz est maximale.

Nous avons réalisé quatre essais isothermes : 610°C, 630°C, 650°C et 680°C. Les courbes expérimentales $\alpha = f(t)$ sont données dans la figure 41.

Encore une fois, la forme des tracés isothermes est différente de celle des tracés obtenus sous pression atmosphérique d'air. Elle est caractérisée :

- par une période initiale de vitesse décroissante dont l'extension diminue quand la température de l'essai croît
- par une partie finale rigoureusement linéaire dont le domaine d'application augmente avec la température de l'essai.

Ce régime linéaire admet la représentation d'Arrhénius (figure 42) l'énergie d'activation est égale à :

$$E(\text{linéaire}) = 77 \text{ kcal./mole}$$

5.2.2 - Décomposition sous vide du carbonate de lithium

Pour apprécier la part prise par la décomposition de Li_2CO_3 , dans l'avancement de la transformation globale, nous avons effectué des essais sous vide pour du carbonate de lithium soigneusement desséché ($r_m = 72$ microns).

La figure 43 résume les résultats obtenus à 660°C et 700°C (parties isotherme et non isotherme de la courbe $\alpha = f(t)$). On peut y constater que :

- 1 - la température de réactivité commençante, égale à

$$650^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$$

est identique à celle de la décomposition de Li_2CO_3 sous pression atmosphérique d'air et des échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ sous pression d'anhydride carbonique.

2 - les tracés isothermes présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus dans le cas des échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$

3 - il n'y a aucune possibilité d'inhibition de la réaction de décomposition.

Donc, sous vide, quand la vitesse de la transformation globale du système alumine-carbonate de lithium est maximale, l'étape régulatrice est la décomposition endothermique du carbonate de lithium.

VI - CONCLUSION

L'étude cinétique précédente souligne bien la complexité des réactions hétérogènes et les difficultés que l'on rencontre dans la détermination de la loi de l'avancement d'une transformation globale issue de l'évolution dans le temps d'un système pluri-réactionnel.

Toutefois, dans le cas des essais effectués sous pression atmosphérique d'air, nous avons pu définir un modèle de la marche du système qui, parce qu'il demeure simple, a été édifié à partir de la seule analyse thermopondérale continue et de l'examen analogique des modèles expérimentaux de la littérature.

Ainsi, nous avons montré que :

- contrairement aux travaux de Maslova et Lileev, la marche du système alumine-carbonate de lithium n'est pas uniquement le fait de la diffusion de l'oxyde de lithium dans la couche d'aluminate de lithium formée

- quand l'étape régulatrice est bien celle de la diffusion sphérique (loi de Jander), la valeur de la vitesse de la transformation globale est sensiblement supérieure à la valeur fournie par les deux auteurs précédents.

- sous l'influence des modifications de structure de la couche d'aluminate de lithium, la loi du degré d'avancement de la phase finale de la diffusion est une expression logarithmique simple.

L'application de la théorie de Komatsu nous a permis d'atteindre la fonction de plusieurs paramètres expérimentaux essentiels (composition, granulométrie et compression des échantillons) qui définissent les conditions d'une fabrication de l'aluminate de lithium par réaction à l'état solide. Dans ce sens, le but technique assigné à cette étude a donc été atteint.

L'avancement du système sous vide ou sous pression atmosphérique d'anhydride carbonique n'a fait l'objet que de quelques déterminations expérimentales, mais celles-ci révèlent des changements de régime cinétique dans les courbes du degré d'avancement en fonction du temps. La mise en évidence des processus régulateurs responsables de ce phénomène pourrait faire l'objet d'une étude future, par explicitation de la vitesse de la transformation globale en fonction de la pression partielle d'anhydride carbonique et par examen des caractères morphologiques de l'interface oxyde de lithium-carbonate de lithium.

CHAPITRE III

FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA

I - LES DIFFERENTES POSSIBILITES DE FABRICATION

1.1 - Introduction

Les matériaux céramiques trouvent de nombreuses applications dans la réalisation d'une pile à combustible, en particulier dans le cas d'un électrolyte de carbonates alcalins fondus :

- base poreuse du réseau rétenteur de l'électrolyte
- protection des éléments métalliques et non métalliques de la pile
- support d'électrodes - vase de pile - pièces annexes etc...

De ce fait, le procédé de fabrication de l'aluminate de lithium gamma dépendra de son utilisation particulière dans la pile. On peut distinguer deux techniques principales :

- a) - formation in situ de $\text{LiAlO}_2\gamma$ en milieu fondu
- b) - production classique d'un matériau céramique sous forme d'une poudre à granulométrie variable et mise en forme de cette dernière par les procédés conventionnels de l'industrie céramique : frittage, pressage, barbotine, schoopage, peintures, etc..

La formation in situ de $\text{LiAlO}_2\gamma$ dans les mélanges fondus de carbonates alcalins est utilisée dans la réalisation des pâtes électrolytiques. Celles-ci

sont obtenues par ajout approprié d'alumine dans un mélange de carbonates alcalins fondus qui contient initialement l'excès de carbonate de lithium nécessaire à la formation de l'aluminate. Les données cinétiques de ce type de réaction ont été fournies dans le premier chapitre (cf. paragraphe 1.3).

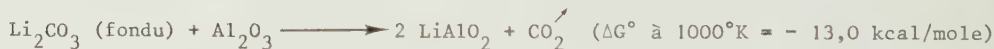
La poudre d'aluminate de lithium gamma peut être obtenue à l'aide de nombreux procédés ; plusieurs d'entre eux ont été examinés à propos des préparations de laboratoire. Les seules techniques inapplicables sont celles qui font intervenir, en milieu aqueux, la formation intermédiaire d'un aluminat de lithium hydraté : la phase H conduit à haute température à la formation du spinelle LiAl_5O_8 . Donc, dans le domaine de la préparation céramique de LiAlO_2 - γ , le choix d'un procédé de fabrication dépend de l'examen de la dualité : qualité du produit final - prix de revient.

I.2 - Réactions alumine - carbonate de lithium

L'alumine et le carbonate de lithium sont les constituants de base les moins onéreux. Leur réaction est simple et le procédé de fabrication, dans ce cas, ne demande pas une infrastructure complexe.

I.2.1 - Réactivité du carbonate de lithium à l'état fondu

Les paramètres thermodynamiques de la réaction :



ont été déterminés par plusieurs auteurs (6) (7).

Par contre, les données cinétiques de cette réaction sont mal connues. Maslova et Lileev (53) préconisent la réaction à l'état fondu pour préparer LiAlO_2 - γ : la réaction serait totale à 1150°C en 1 heure environ. Pour ces deux auteurs, la réaction à l'état solide en-dessous du point de fusion du carbonate de lithium est beaucoup trop lente pour servir de base à une méthode de préparation.

Pour cette réaction, nos résultats cinétiques varient considérablement avec les conditions expérimentales de l'essai :

- quand les deux constituants ont une granulométrie élevée (r moyen $\sim$ 100 microns), la vitesse de la réaction à 750°C est analogue à celle de l'alumine alpha dans les mélanges eutectiques fondus des carbonates alcalins : réaction totale en 1 heure environ
- dans le cas d'une fabrication en quantité importante (3 à 4 kg) et pour des granulométries particulièrement petites (r moyen (Al_2O_3) = 8 microns, r moyen (Li_2CO_3) inférieur à 0,1 micron), la vitesse de la réaction est beaucoup plus faible; la réaction n'est totale à 950°C qu'après une durée de 3 heures.

Bien que le carbonate de lithium se trouve à l'état fondu, les conclusions de Barret, relatives aux réactions qui procèdent par décomposition de l'un des réactifs (cf. paragraphe 3 - chapitre II), peuvent s'appliquer au système Al_2O_3 - Li_2CO_3 (fondu). La vitesse de la réaction est toujours étroitement liée à la diffusion de CO_2 dans la masse réactionnelle et à l'évolution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère environnante.

Dé toute façon, la présence d'une phase aussi agressive que le carbonate de lithium fondu interdit pratiquement l'emploi de cette réaction pour fabriquer LiAlO_2 - γ en quantité importante. La corrosion rapide des métaux, la réactivité des oxydes réfractaires posent un problème difficile, aggravé par la faible tension superficielle du carbonate de lithium fondu. Seul le graphite est stable en milieu carbonate alcalin fondu mais il est attaqué par , d'une part l'oxygène de l'air, et d'autre part par l'anhydride carbonique dégagé de la masse réactionnelle (équilibre de Boudouard).

L'utilisation du carbonate de lithium fondu conduit toujours à une destruction rapide des réacteurs, une réaction incomplète et une pollution de LiAlO_2 - γ par les produits de corrosion. Il convient donc d'éviter l'emploi des carbonates fondus.

I.2.2 - Réaction à l'état solide

La cinétique et le mécanisme de la réaction à l'état solide de l'alumine alpha et du carbonate de lithium ont été donnés dans le chapitre précédent.

Les résultats obtenus soulignent bien la possibilité d'établir une méthode de fabrication de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ à des températures légèrement inférieures au point de fusion de Li_2CO_3 et pour des durées de réaction acceptables :

t°C	degré d'avancement		
714	0,780	0,885	0,950
700	0,700	0,820	0,890
685	0,535	0,685	0,765
temps (heures)	1	2	3

Echantillon B

$$r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = r_m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha) = 72 \text{ microns}$$

Nous avons voulu déterminer également l'incidence de la variété cristallographique de l'alumine sur les résultats cinétiques. Cette étude est réalisée sous la forme de tests comparatifs simples, obtenus par thermogravimétrie discontinue à 700°C. Nous y avons inclu aussi l'examen de la réaction



Les divers échantillons sont préparés selon la méthode décrite dans le chapitre II (paragraphe 3) :

- 1 - alumine amorphe préparée à partir d'un gel d'alumine séché à 120°C pendant une semaine, broyé et tamisé : $r_m = 72$ microns
- 2 - boehmite : $r_m = 72$ microns
- 3 - alumine gamma fournie par "le Rubis synthétique" et possédant une granulométrie inférieure à 0,1 micron
- 4 - spinelle LiAl_5O_8 préparé à 1100°C à partir d'alumine alpha et de carbonate de lithium : $r_m = 72$ microns.

Dans tous les échantillons, la granulométrie de Li_2CO_3 est fixe : $r_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 72$ microns. Le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ est égal à l'unité dans chaque échantillon (correction de la perte au feu des différentes aluminés). Les

résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

	degré d'avancement α			$t^{\circ}\text{C} = 700$
α	0,700	0,820	0,890	
γ	0,760	0,810	0,980	
hydratée	0,800	0,950	0,990	
amorphe	0,870	0,990	1	
LiAl_5O_8	0,480	0,640	0,750	
	1 h	2 h	3 h	

L'ordre croissant de la réactivité des échantillons étudiés s'établit de la façon suivante :



L'emploi d'une alumine autre que la variété alpha n'apporte qu'une amélioration minime de la cinétique. La mise en oeuvre du spinelle LiAl_5O_8 a pour effet de diminuer la vitesse globale de la réaction ; ceci exclut la possibilité de préparer LiAlO_2 - γ en deux étapes suivant le schéma :



Torkar, Fritzer et Krishner (15) ont déterminé la réactivité à l'état solide de plusieurs variétés d'alumine avec le carbonate de lithium. La réactivité des mélanges équimoléculaires Al_2O_3 - Li_2CO_3 est obtenue par calorimétrie différentielle et l'ordre de réactivité croissant s'établit comme suit :



Remarques

(*) Al_2O_3 - α activée est préparée en autoclave par action de la vapeur d'eau sur l'aluminium métallique.

(**) $\text{KI-Al}_2\text{O}_3$ est obtenue par destruction hydrothermale d'aluminium métallique à 400°C sous une pression de vapeur d'eau de 150 atmosphères

L'étude de la réactivité est complétée par une analyse des phases du mélange réactionnel, permettant ainsi d'atteindre la concentration respective dans le temps des deux variétés α et γ de l'aluminate de lithium (*figure 44*.)

La publication de Torkar et de ses collaborateurs ne contient pas une analyse cinétique approfondie mais elle fournit néanmoins un ordre de grandeur de la vitesse de la réaction. La *figure 44* représente des essais isothermes réalisés à 675°C dans les conditions de granulométrie suivantes :

$$\begin{aligned}\phi(\text{Li}_2\text{CO}_3) &< 40 \text{ microns} & \phi(\text{corindon}) &= 5 \text{ microns} \\ \phi(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{activée}) &= 700 \text{ à } 1000 \text{ Å} \\ \phi(\text{KI-Al}_2\text{O}_3) &= 0,5 \text{ à } 1 \text{ micron}\end{aligned}$$

Les données fournies par Torkar, Fritzer et Krishner n'entèrinent pas les résultats de Maslova et Lileev mais confirment les nôtres.

II - LE PROCEDE DE FABRICATION

La technique retenue est donc celle qui utilise la réaction à l'état solide de l'alumine avec le carbonate de lithium.

II.1 - Influence de plusieurs paramètres

Particularités expérimentales des réactions de décomposition

(cf. chapitre II - paragraphe 3.1)

Les facteurs qui déterminent la décomposition de Li_2CO_3 possèdent l'incidence la plus notable sur l'avancement de la réaction à l'état solide. Il est donc nécessaire de surveiller particulièrement :

- l'épaisseur du lit poreux (réacteurs de forme plate et de grandes dimensions)
- la diffusion de CO_2 dans le lit poreux (granulométrie des constituants)
- la pression partielle de CO_2 dans l'enceinte de travail (four de grand volume et balayage par de l'air préchauffé).

La granulométrie de l'alumine ne modifie pas sensiblement les caractéristiques du lit poreux. Par contre, le contrôle de celle du carbonate de lithium est impératif : des essais effectués à 700°C avec une alumine alpha $r_m = 8$ microns mais un carbonate de lithium dont la granulométrie est inférieure à 0,1 micron révèlent, qu'après une réaction de 3 heures, le degré d'avancement n'est que de 0,15. On peut donc obtenir une vitesse globale faible, identique à celle observée par Maslova et Lileev, si le rayon de la particule de carbonate de lithium est trop petit.

Importance des mécanismes de la réaction à l'état solide

Diffusion

La vitesse du processus de diffusion est maximale quand $r(\text{Li}_2\text{CO}_3) = r(\text{Al}_2\text{O}_3)$ et nous avons vu, lors de l'application de la théorie de Komatsu (cf. chapitre III, paragraphe 4), que cette vitesse dépend peu de la granulométrie de l'alumine.

Décomposition

La vitesse de la décomposition de Li_2CO_3 croît quand le rayon moyen de Li_2CO_3 diminue. Dans ce domaine, il est donc nécessaire d'établir un compromis granulométrique entre la vitesse intrinsèque du régime de décomposition et la vitesse globale de la réaction influencée par les caractéristiques du lit poreux.

Choix d'une variété d'alumine

L'utilisation des aluminés de transition, hydratés et amorphes, améliore la cinétique globale de la réaction mais provoque des difficultés d'ordre gravimétrique dans la préparation des échantillons. Or, la qualité du produit final dépend de l'erreur commise sur le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1$ (voir paragraphe 3.3). Il est donc préférable d'employer directement l'alumine alpha ou tout autre alumine transformée par cuisson préalable à 1200°C.

Mise en contact des réactifs. Frittage et recristallisation de la masse réactionnelle.

La qualité du produit final dépend également du maintien de la mise en contact des réactifs sur toute l'étendue de la réaction. Or, la masse

réactionnelle se fritte durant l'opération et $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ présente une recristallisation marquée. Si ces deux phénomènes n'interviennent que modestement dans les régimes de décomposition et de diffusion, ils deviennent importants dans le dernier stade de la réaction. Si, dans ce cas, la mise en contact est fortement perturbée, la complétion de la réaction peut demander un temps très long.

A ce stade, il est donc plus avantageux d'arrêter la réaction et de parfaire la mise en contact par broyage et homogénéisation de la masse réactionnelle ; celle-ci subit finalement un recuit de courte durée à plus haute température.

Présence de $\text{LiAlO}_2\text{-}\alpha$

Vu la variation volumique considérable entre les deux variétés de l'aluminate de lithium, il est obligatoire d'éliminer les faibles quantités de la variété α encore présentes par recuit de la masse réactionnelle au-dessus du point de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ soit 910°C . Cette opération permet également la complétion de la réaction suivant le schéma de l'alinéa précédent et elle améliore l'état de cristallisation de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$.

II.2 - Mode opératoire

Celui-ci s'énonce finalement :

- 1 - Pesée et mélange des deux constituants secs dans le rapport

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1 :$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha \text{ (séché à } 120^\circ\text{C}) \quad \text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ (séché à } 200^\circ\text{C})$$

la granulométrie des deux réactifs étant supérieure à 1μ environ.

- 2 - Cuisson à $700^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ durant 3 à 4 heures
- 3 - Réduction granulométrique par broyage et homog  n  sation dans un mélangeur
- 4 - Recuit    950°C durant 1 heure.

La méthode ne nécessite aucun appareillage complexe. Le problème des réacteurs devient secondaire : tous les métaux précieux conviennent (excepté l'argent pour le recuit à 950°C qui possède à cette température de mauvaises qualités mécaniques) mais également les aciers inoxydables (NS-24, NS-30) ; de même, l'alumine, si elle est suffisamment étanche et pure, se recouvre d'une couche d'aluminate protectrice (celle-ci peut d'ailleurs être préalablement schoopée) et constitue un excellent matériau.

III - ANALYSE ET CONTROLE DE LA FABRICATION

Une production en quantité importante implique nécessairement l'analyse et le contrôle de la fabrication. Nous avons entrepris cette étude en nous assignant les objectifs suivants :

- 1 - la vérification de la fiabilité de la technique de fabrication suivant le mode opératoire proposé (paragraphe II.2).
- 2 - la détermination de la nature des impuretés et de leur influence sur la qualité du produit final.
- 3 - le contrôle de la fabrication en fonction de l'échantillonnage, de l'origine de la production, de la qualité des réactifs utilisés (Al_2O_3 - α et Li_2CO_3).

Les techniques, décrites dans les paragraphes suivants, ont été appliquées à des fabrications d'origine différente :

- a) fabrication personnelle (lots de 2 kg environ)
- b) lots (de plusieurs dizaines de kg) fournis par la D.E.T.N. de Gaz de France

III.1 - Analyse de l'aluminate de lithium

III.1.1 - Analyse radiocristallographique

L'analyse des phases en présence dans le produit final s'apparente bien dans ce cas à un contrôle de routine. Mais la sensibilité de cette méthode n'est pas suffisante pour lui permettre une analyse fine de la production.

L'analyse des phases permet simplement de refuser les lots dont les clichés de diffraction X présentent les raies des constituants initiaux (Al_2O_3 - α , Li_2CO_3) ou parasites (LiAl_5O_8 , LiAlO_2 - α). Outre son rôle de contrôle simple, elle fournit également des renseignements intéressants sur l'état de cristallisation de l'aluminate de lithium.

III.1.2 - Analyse chimique

L'aluminate de lithium gamma s'hydrolyse en milieu aqueux. Inversement, la variété alpha et le spinelle LiAl_5O_8 y sont inattaqués. Il est nécessaire de conférer une acidité élevée aux solutions aqueuses pour que les diverses combinaisons du lithium avec l'alumine passent entièrement en solution. Nous avons utilisé cette dernière propriété pour réaliser un dosage classique des divers échantillons à étudier :

- a) pesée d'une prise d'essai, préalablement étuvée à 120°C et conservée dans un dessicateur
- b) mise en solution de la prise d'essai en milieu chlorhydrique 6 N à chaud. Dans ces conditions, l'attaque est rapide et ne dure que quelques minutes
- c) filtration de la solution et lavage répété du résidu de filtration par des solutions chlorhydriques concentrées
- d) dosage en retour des ions Al^{3+} par complexométrie (EDTA) par les ions Zn^{2+} en présence de dithizone
- e) dosage gravimétrique de l'alumine non combinée par calcination du résidu de filtration à 1200°C

Les résultats de ce dosage pour plusieurs lots de fabrication sont consignés dans le tableau VII.

Remarques :

- 1 - La teneur en lithium de l'échantillon n'est pas déterminée directement par analyse ; elle est obtenue par différence gravimétrique.
- 2 - La nature chimique du résidu d'attaque de l'aluminate de lithium a été vérifiée par attaque perchlorique ; le résidu de filtration est essentiellement composé d'alumine-alpha.

Les résultats de l'analyse chimique des divers échantillons suggèrent que le mode opératoire proposé conduit, dans une optique industrielle, à un produit satisfaisant. Or, à l'usage, nous avons pu déceler plusieurs anomalies mineures dans les propriétés physiques et chimiques d'un tel aluminate de lithium.

Caractère hygroscopique

Refroidi à la température ambiante à partir de sa température de fabrication (950°C) dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, l'aluminate de lithium industriel n'est pas gravimétriquement stable quand il est exposé à l'atmosphère du laboratoire. Sa pesée augmente faiblement mais régulièrement dans le temps.

L'aluminate de lithium pur n'est pas hygroscopique et se comporte, dans ce domaine, comme l'alumine-alpha (cf. chapitre 4).

Thermogravimétrie

L'examen des tracés non isothermes entre 20°C et 1000°C révèle l'existence de plusieurs zones de réactivité :

- perte d'eau entre 20°C et 100°C
- évolution faible mais continue entre 100°C et 400°C
- réactivité à 400°C et 600°C

Les essais isothermes à haute température (1.100°C) indiquent que l'échantillon subit une perte de poids continue dans le temps mais toujours très faible (perte d'oxyde de lithium Li_2O par évaporation).

Réactivité chimique

Porté à température élevée, l'aluminate de lithium industriel corrode légèrement les nacelles ou creusets en métaux précieux (argent ou platine) qui le contiennent. Cette corrosion de la surface métallique est révélée par l'apparition de piqûres colorées caractéristiques.

Si l'on réalise un mélange intime de cet aluminat avec les oxydes métalliques (NiO, CuO, ZnO, etc...) qui constituent la plupart des matériaux des cathodes des piles à combustible de haute température, le chauffage de ce mélange conduit à une interaction indéniable des ions Li^+ sur ces oxydes. Les clichés de diffraction X montrent des dédoublements de leurs raies, indiquant ainsi une mise en solution solide des ions Li^+ sur une fraction de l'oxyde étudié.

Modification des propriétés superficielles

L'aluminat de lithium pur est facilement dégazé dans un appareil à vide et, dans ce sens, il ne se singularise pas par rapport aux oxydes réfractaires classiques (cf. chapitre 4). Par contre, le produit industriel se dégaze par paliers et exige des traitements beaucoup plus longs.

Lors de la mesure de la surface spécifique du produit industriel (méthode B.E.T.), les isothermes d'adsorption, à température de l'azote liquide, sont anormaux pour le début du tracé. Ce phénomène est typique d'un échantillon soit mal dégazé, soit possédant une très grande affinité pour la molécule d'eau. Nous avons déjà décelé ce type d'anomalie dans le cas des mesures de surface spécifique de la chaux CaO. Dans l'étude actuelle, seules les formes libres oxygénées ou hydroxylées du lithium peuvent conduire à un tel résultat.

L'aluminat industriel présente une grande aptitude au frittage, même pour une température relativement basse (700°C). Or, dans l'industrie céramique, les composés à base de lithium sont connus pour être des inducteurs du frittage et sont utilisés dans ce sens.

Anomalies dilatométriques

L'étude dilatométrique de l'aluminat de lithium est donnée dans le chapitre 4. La variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température est linéaire ; elle est représentée par deux segments de droite à pente voisine.

Le produit industriel est instable et il est nécessaire de lui faire subir plusieurs cycles de température ($20^{\circ}\text{C} \longleftrightarrow 1000^{\circ}\text{C}$) avant qu'il fournisse une dilatation similaire à celle du produit pur. La technique dilatométrique est particulièrement sensible à la présence des impuretés lithiées. Les anomalies de dilatation sont données dans les figures 45 .

III.3 - Origine du lithium non combiné

Les propriétés particulières de l'aluminate de lithium industriel sont dues à l'existence de faibles quantités de lithium non combiné à l'alumine lors du processus de fabrication. Les impuretés lithiées se trouvent sous plusieurs formes chimiques:



La pluralité de la morphologie chimique du lithium non combiné est soulignée d'ailleurs par l'existence de plusieurs zones de réactivité pour le produit industriel.

L'origine des impuretés lithiées doit être recherchée différemment.

Les constituants

Les alumines alpha, vendues sur le marché, fournissent toujours une faible perte au feu. De plus, il est difficile de sécher correctement les constituants d'une fabrication quand cette dernière est importante.

La présence des impuretés lithiées est liée, en général, aux petites erreurs gravimétriques lors de la pesée des deux constituants avant le processus de fabrication proprement dit.

Le processus de fabrication

Nous avons vu qu'il nécessite deux opérations mécaniques importantes dans plusieurs stades de l'élaboration du produit : réduction granulométrique par

broyage, homogénéisation dans un mélangeur. Or, l'efficacité de ces deux opérations diminue quand l'échelle de la production augmente. Comme nous le verrons plus loin, les impuretés lithiées se concentrent dans les tranches granulométriques élevées donc pour les particules qui n'ont pas été réduites par broyage (cf. paragraphe 3.4.5.1.).

III.4 - Dosage des impuretés lithiées

III.4.1 - Introduction

La concentration des impuretés lithiées dans l'aluminate de lithium est toujours faible ; le rapport lithium/lithium total avoisine généralement la valeur de 1 % (moles). Mais nous avons vu que cette concentration est suffisante pour modifier les propriétés intrinsèques de l'aluminate de lithium. Il était donc nécessaire de pouvoir apprécier cette concentration dans l'échantillon à analyser.

Le dosage des impuretés lithiées n'est pas accessible à l'analyse chimique directe de l'échantillon (cf. paragraphe 3.1.2), et ce pour les deux raisons suivantes :

Echantillonnage

L'analyse classique est déjà entachée d'une erreur parce que la prise d'essai n'est pas une base gravimétrique stable. L'échantillon prélevé dans le lot est pris à température ambiante et il contient, de ce fait, toutes les formes du lithium non combiné. La prise de poids supplémentaire qui en résulte est irréversible ; l'étuvage de l'échantillon n'élimine qu'une petite fraction de cette prise de poids.

Pour pallier cet inconvénient, l'échantillon aurait pu être prélevé directement à la température de cuisson de l'aluminate (950°C) puis refroidi à l'abri de l'humidité de l'atmosphère. Mais dans ce cas, le lot n'ayant pas subi une homogénéisation préalable, l'échantillon n'est plus représentatif.

Dosage

Les diverses méthodes analytiques utilisées pour doser les ions lithium ne conduisent pas à des déterminations très précises. En particulier, la

photométrie de flamme, qui demeure la technique la plus souvent employée dans ce cas, procure une erreur relative de l'ordre de 2 %. La concentration des impuretés lithiées est inférieure à l'erreur commise dans le dosage et n'est pas accessible par une méthode analytique classique.

III.4.2 - Séparation du lithium non combiné

Dans la littérature, la méthode chimique généralement retenue pour séparer les formes libres du lithium de ses formes combinées solides (composé défini ou solution solide), consiste à traiter le produit de base par une solution acétique très diluée et froide. Dans notre cas, cette technique est inapplicable à cause de l'hydrolyse préalable de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ qui libère instantanément de la lithine LiOH .

Pour obtenir une séparation, suivie d'un dosage en phase liquide des impuretés lithiées, il aurait fallu mettre en oeuvre une séparation du lithium libre de l'aluminate de lithium par extraction en milieu organique rigoureusement anhydre. Mais la pluralité des formes chimiques intéressées et la faible solubilité des sels de lithium dans les solvants organiques auraient conduit alors à un dosage complexe et peu précis.

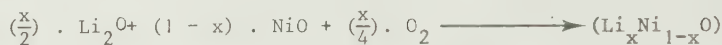
III.4.3 - Base du dosage actuel

La séparation des impuretés lithiées de l'aluminate de lithium est réalisée par réaction à l'état solide. Cette méthode exige que le réactif qui capte le lithium non combiné, d'une part réagisse beaucoup plus vite avec lui que ne le ferait l'alumine alpha ou le spinelle LiAl_5O_8 , d'autre part qu'il soit inerte vis-à-vis du composé défini $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$.

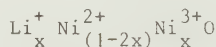
Différents essais de réactivité de l'aluminate de lithium avec les oxydes des métaux de transition nous ont montré que l'oxyde de nickel NiO remplissait les deux conditions précédentes s'il était employé sous une forme activée.

La réaction sélective de l'oxyde de nickel actif NiO^* avec le lithium libre contenu dans l'échantillon d'aluminate de lithium s'opère selon le principe

de l'induction de valence proposé par Verwey et de Boer (67). Le prototype réactionnel s'écrit alors :



Pour l'oxyde de nickel, à l'introduction d'un ion Li^+ dans son réseau, correspond l'apparition d'un ion Ni^{3+} . La solution solide formée, écrite $(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O})$, répond en fait à la formule :



Le rapport $\text{Li}^+/\text{Ni}^{3+}$ est égal à l'unité dans un large domaine de la solution solide (68) (69) (70).

Finalement, le dosage des impuretés lithiées revient à apprécier l'étendue de la solution solide formée. Nous avons utilisé les deux techniques couramment utilisées dans ce cas :

- 1 - analyse chimique par dosage de la valence III du nickel
- 2 - détermination du paramètre de la solution solide par analyse radiocristallographique.

En plus de la mise au point du dosage proprement dit, l'étude nécessitait également un examen de la stabilité du composé défini $\text{LiAlO}_2-\gamma$.

III.4.4 - Etude de la mise en solution solide du lithium libre

III.4.4.1 - Les réactifs

L'aluminate de lithium : il provient des différents lots de fabrication. L'échantillon, prélevé dans le lot, est homogénéisé dans un mélangeur puis étuvé à 120°C durant 24 heures et conservé dans un dessiccateur (anhydride phosphorique). La prise d'essai, nécessaire au dosage, est effectué directement dans l'échantillon sans sélection granulométrique préalable. Nos essais ont donc été conduits dans le cas le plus défavorable ; le dosage du lithium libre correspond alors à la concentration moyenne du lot en impuretés lithiées.

L'oxyde de nickel : une première étude a été réalisée à l'aide d'un oxyde de nickel "Prolabo" (qualité R.P.), résultant de la pyrolyse à haute température d'un sel de nickel. Un tel oxyde est stoechiométrique et, de ce fait, possède une couleur verte caractéristique.

L'utilisation de ce réactif en présence d'impuretés lithiées ne fournit pas des solutions solides homogènes. Les diagrammes de poudre (Seemann-Bohlin) révèlent des dédoublements des raies de l'oxyde de nickel, et ce, quels que soient les soins apportés à la mise en contact des deux réactifs et la température de l'essai. Donc, seule une fraction de NiO réagit avec le lithium non combiné et la solution solide formée rétrocède difficilement les ions lithium qu'elle contient à la masse d'oxyde de nickel n'ayant pas réagi.

D'autre part, les données de la littérature, sur la cinétique de dissolution des composés du lithium dans un oxyde de nickel proche de la stoechiométrie, ne sont pas favorables aux deux conditions énoncées dans le paragraphe III.4.3. La figure 46, tirée des travaux d'Iida (71) et de Savin (69), indique bien que cette cinétique de dissolution est du même ordre de grandeur que celle de la réaction à l'état solide de l'alumine-alpha avec le carbonate de lithium.

Un tel oxyde de nickel était donc inutilisable dans nos essais.

Nous l'avons remplacé par un oxyde de nickel actif dont la méthode de préparation et les propriétés particulières ont été données par Teichner (72). Il est obtenu par pyrolyse à basse température d'un hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lui-même précipité par évaporation lente d'ammoniac de la solution aqueuse du complexe ammoniacal $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$.

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre noire, très divisée. Il possède une grande surface spécifique et un écart à la stoechiométrie important :



Quand il est préparé suivant les données expérimentales fournies par Teichner, son écart à la stoechiométrie, dosé par détermination de la concentration des ions Ni^{3+} , est compris entre 1,5 et 1,6 (moles %). Sous cette forme, l'oxyde de nickel ammoniacal retient une quantité appréciable d'eau et il présente un caractère hygroscopique marqué lorsqu'il est exposé à l'atmosphère du laboratoire. A cause de ces deux propriétés, il est d'un emploi gravimétrique difficile, et son utilisation dans un dosage est sujette à caution.

L'activation de l'oxyde de nickel ammoniacal est inversement proportionnelle à la vitesse d'évaporation de NH_3 du complexe ammoniacal et à la température de cuisson de l'hydroxyde de nickel résultant. Nous avons préparé un oxyde de nickel moins actif de la façon suivante :

- précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par départ rapide de NH_3 ; la solution du complexe ammoniacal étant portée à l'ébullition et constamment agitée.
- pyrolyse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 400°C

Ainsi préparé, l'oxyde de nickel actif est encore non-stoechiométrique :

$$1,5 \leq x \leq 1,6 \text{ (moles \%)}$$

mais il est d'une manipulation gravimétrique beaucoup plus aisée. Correctement mélangé avec l'aluminate industriel, il a toujours conduit à la formation de solutions solides homogènes.

III.4.4.2 - Techniques d'analyse des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

A - Dosage des ions Ni^{3+}

1 - Iodométrie

Les ions Ni^{3+} sont transformés en élément dosable par volumétrie selon la méthode de Rupp et Bunsen (73). La transformation est effectuée dans l'appareillage schématisé dans la figure 47.

Le mélange $\text{LiAlO}_2 - \gamma - \text{NiO}^*$ est attaqué à chaud sous flux d'azote

désoxygéné par une solution d'acide chlorhydrique 6N et passe rapidement en solution. Les ions Ni^{3+} sont réduits en milieu chlorhydrique concentré selon :



Le chlore dégagé est entraîné par le flux d'azote puis recueilli dans une succession de flacons-laveurs contenant une solution d'iodure de potassium IK :



La solution contenue dans les flacons-laveurs est transvasée dans un bécher ; l'iode est dosée par volumétrie : solution de thiosulfate de sodium N/10 en présence d'empois d'amidon (solution aqueuse à 2 %) :



La méthode iodométrique présente les inconvénients suivants :

- l'imprécision commune à toutes les méthodes analytiques qui mettent en jeu le transport d'une phase gazeuse suivi de sa récupération
- la transformation $\text{Ni}^{3+} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2$ est longue (1 heure environ)
- le dosage classique de l'iode par le thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon n'est pas très précis. De plus, il nécessite une quantité importante d'élément dosable.

Par contre, son avantage réside dans sa simplicité. En outre, elle est peu sensible aux traces d'oxygène contenues dans l'azote.

Le dosage de la valence III du nickel a été étalonné par l'analyse d'oxydes de nickel actifs. La précision est de l'ordre de 3 %.

2 - Dosage en retour d'une solution ferreuse

Le mélange LiAlO_2 - NiO^* est attaqué à chaud sous azote désoxygéné

en milieu phosphorique concentré H_3PO_4 en présence d'une quantité connue d'ions Fe^{2+} . Les ions Ni^{3+} oxydent les ions ferreux :



Le dosage en retour des ions Fe^{2+} est réalisé par volumétrie du bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en présence de diphénylamine-S.

Ce dosage est plus rapide et surtout plus précis que celui obtenu par application de la méthode iodométrique. En outre, il ne nécessite pas des concentrations importantes d'ions Ni^{3+} . Mais son utilisation conduit à des erreurs analytiques fréquentes redevables soit à une oxydation parasite des ions Fe^{2+} , soit à une attaque incomplète du mélange LiAlO_2 - NiO^* en milieu phosphorique.

Pour cette raison, l'essentiel de la partie analytique de l'étude a été mené à l'aide de la méthode de Rupp et Bunsen.

3 - Explicitation des données du dosage

Le dosage de la valence III du nickel détermine le coefficient :

$$k = \frac{(\text{Ni}^{3+})}{(\text{Ni total})} \quad (\text{moles } \%)$$

La composition de la solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ est déduite de la valeur de k par la relation :

$$x = 100 \cdot \frac{k}{100 + k} \quad (\text{moles } \%)$$

Si a représente la concentration (en moles %) de l'oxyde de nickel actif dans le mélange LiAlO_2 - NiO^* , la concentration des impuretés lithiées dans l'aluminate est donnée par :

$$y = \frac{(\text{Li libre})}{(\text{Li total})} \quad (\text{moles } \%) = k \cdot \frac{a}{1 - a}$$

B - Détermination du paramètre de la solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

La variation du paramètre cubique de l'oxyde de nickel est obtenue à l'aide de la technique des diagrammes de poudre (montage Seemann-Bohlin ; chambre de 240 mm ; rayonnement Co K_α). Conjointement, l'analyse radiocristallographique permettait de surveiller la stabilité du composé défini $\text{LiAlO}_2-\gamma$ dans la réaction à l'état solide $\text{NiO}^* - \text{LiAlO}_2-\gamma$.

La précision nécessaire à une mesure de paramètre oblige à l'éta-
lonnage du film photographique. Celui-ci est réalisé par addition de chlorure
de sodium dans l'échantillon pulvérulent à analyser.

L'incorporation d'ions Li^+ dans le réseau de l'oxyde de nickel
provoque la destruction des cristaux de taille importante; la poudre résultante
est très divisée et sa diffraction X fournit des raies larges et floues sur le
film photographique. Dès lors, la position des raies ne peut plus être obtenue
par simple visée micrométrique ; les clichés ont été déchiffrés à l'aide d'un
photo-densitomètre.

L'erreur absolue commise lors de la détermination du paramètre
cubique de l'oxyde de nickel est d'environ $2.10^{-3} \text{ \AA}$ sur la raie d'indice h k l 220.

III.4.4.3 - Description des essais

Réalisation des échantillons

Avant leur utilisation, les deux réactifs (alumine industrielle
et oxyde de nickel actif) sont conservés dans un dessiccateur à anhydride phos-
phorique.

Les deux réactifs sont pesés dans la proportion molaire retenue
et leur mise en contact s'effectue par mélange et broyage prolongés dans un
mortier d'agate.

Durant l'essai, l'échantillon est trempé puis homogénéisé à nou-
veau par broyage.

Quand l'échantillon correspond à une faible teneur d'un constituant dans l'autre, il est obtenu à partir de prémélanges à 10 % (moles).

Le dosage du lithium non combiné consiste à apprécier la valeur prise par le coefficient y :

$$y \text{ (moles \%)} = \frac{(\text{Li libre})}{(\text{Li total})}$$

Nous avons examiné l'incidence de plusieurs paramètres expérimentaux sur y :

Concentration de l'oxyde de nickel dans le mélange réactionnel

La concentration des impuretés lithiées y est liée à la concentration d'oxyde de nickel a par la relation :

$$y \text{ (moles \%)} = k \cdot \frac{a}{1 - a} \quad ; \quad k = \frac{(\text{Ni}^{3+})}{(\text{Ni total})} \quad \text{(moles \%)}$$

L'influence du paramètre a ressort de l'examen des variations de la fonction $y = f(a)$ dans plusieurs séries d'essais dans lesquels les autres paramètres expérimentaux de l'étude sont maintenus constants : température, durée de la réaction, pression partielle d'oxygène etc.... Dans chaque série d'essai, la concentration d'oxyde de nickel a varie de 2 à 90 % (moles). L'étude est donnée sous la forme de courbes isothermes représentant les variations de la composition x (moles %) de la solution solide en fonction de la concentration a . Le paramètre x est fonction de y et a :

$$x \text{ (moles \%)} = \frac{(1 - a) y}{a + (1 - a) y}$$

Cinétique de la mise en solution solide

Dans la littérature, la cinétique de formation des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ a suscité de nombreux travaux (74). Mais les conclusions de ceux-ci varient considérablement en fonction de la morphologie chimique des réactifs et du procédé utilisé pour leur mise en contact. De ce fait, nous n'avons pas pu adapter les données de la littérature à notre cas particulier.

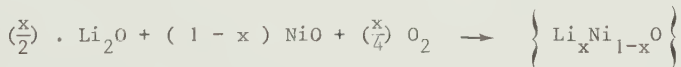
Les solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ perdent, à température élevée, de l'oxyde de lithium par évaporation (analogie avec l'évaporation d'oxyde de lithium de l'aluminate de lithium porté au-dessus de 1300°C). La majorité des études cinétiques sur la formation des solutions solides ne tiennent pas compte de ce phénomène ; cet état de choses expliquerait ainsi la dispersion des résultats cinétiques observée dans la littérature à propos de ce problème.

Iida (71) et Savin (69) ont publié respectivement une étude cinétique de l'évaporation de Li_2O des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (figure 48). L'évaporation de Li_2O débute à 800°C mais elle ne devient appréciable que pour des températures égales ou supérieures à 1000°C .

Dans notre étude, nous avons voulu mettre en évidence la perte d'oxyde de lithium par évaporation pour pouvoir contrôler son incidence sur la formation des solutions solides. Tous les essais ont donc été réalisés avec une durée de réaction fixe et particulièrement importante : 24 heures. Les courbes isothermes $x = f(a)$ recouvrent un intervalle étendu de température : 500°C à 1000°C .

Influence de la pression partielle d'oxygène

L'induction de valence nécessite une quantité appropriée d'oxygène :



La pression partielle d'oxygène $p(\text{O}_2)$ influe également la stoechiométrie de l'oxyde de nickel à haute température (800°C - 1000°C) suivant l'équilibre caractéristique d'un semi-conducteur du type p :



$$K = \frac{(\square)^2 (\text{Ni}^{3+})^4}{p(\text{O}_2)} = \frac{(\text{Ni}^{3+})^6}{4p(\text{O}_2)} \quad (\text{cas de lacunes entièrement ionisées})$$

Pour surveiller l'éventuelle intervention de la pression partielle d'oxygène dans la formation des solutions solides, plusieurs séries d'essais ont été conduites conjointement à pression d'oxygène pur (1 atmosphère) et à l'air.

Parallèlement à l'étude proprement dite de la mise en solution solide des impuretés lithiées, nous avons examiné les possibilités d'interaction dans le système binaire $\text{NiO} - \text{LiAlO}_2$ - γ . Les différents essais dans ce cas concernent des aluminates de lithium soit fabriqués au laboratoire, soit de source industrielle. Pour ne pas masquer le phénomène par une formation simultanée d'une solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ou la création d'un écart à la stoechiométrie de l'oxyde de nickel, les expériences ont été réalisées sous une pression partielle très faible d'oxygène. Cette dernière condition est obtenue par travail sous vide (10^{-6} mm Hg) ou sous atmosphère contrôlée (azote désoxygéné).

Remarques

1 - Les nacelles qui contiennent les échantillons NiO^* - aluminate industriel sont en platine.

2 - Quel que soit le type d'essai, les échantillons ont été systématiquement trempés à la fin de la réaction puis conservés dans un dessiccateur avant leur analyse.

III.4.4.4 - Analyse des résultats

1 - Dosage de la valence III du nickel

a) Mesure de l'induction de valence

Pour chaque échantillon, le coefficient k (moles %) = $(\text{Ni}^{3+})/(\text{Ni total})$ est déterminé par la méthode de Rupp et Bunsen ; il fournit les valeurs correspondantes des paramètres de l'étude : x (composition de la solution solide) et y (concentration des impuretés lithiées).

La prise d'essai, nécessaire à un dosage, oscille entre 0,5 et 1 gramme selon la concentration initiale a d'oxyde de nickel actif dans l'échantillon.

Les résultats numériques, obtenus pour plusieurs isothermes $x = f(a)$, sont consignés dans les tableaux VIII et IX.

Cinétique de la mise en solution solide

La figure 49 représente les variations de la fonction $x = f(a)$. Les tracés isothermes sont rapprochés et reproduisent les variations de la fonction à y constant :

$$x = \frac{(1 - a) y}{a + (1 - a) y}$$

Seul le tracé de l'isotherme 500°C est singulier. Il indique qu'à cette température toutes les impuretés lithiées ne réagissent pas avec l'oxyde de nickel ; les variations de la fonction $x = f(a)$ sont linéaires et suggèrent que l'induction de valence n'est plus le mécanisme approprié.

La figure 50 permet d'examiner la fonction $x = f(t^\circ\text{C})$ à concentration constante. On peut y constater que la mise en solution solide des impuretés lithiées ne dépend des paramètres température et temps que lorsque la concentration a de NiO dans le mélange réactionnel est petite (inférieure à 20 % moles). Dans ce cas, l'extension de la solution solide, mesurée par le coefficient x (moles %), passe par un maximum à 800°C.

L'isotherme 800°C est remarquable parce qu'à cette température, d'une part la perte d'oxyde de lithium par évaporation est encore négligeable, d'autre part les diverses formes chimiques du lithium non combiné sont toutes réactives vis-à-vis de l'oxyde de nickel.

Ce qui vient d'être énoncé ci-dessus devrait s'appliquer également aux résultats de l'isotherme 700°C. Or, ceux-ci sont toujours faiblement inférieurs à ceux de l'isotherme 800°C. Cette petite différence est probablement due au fait qu'à 700°C le carbonate de lithium (qui constitue l'impureté majoritaire) est encore solide et que l'on se trouve à une température nettement inférieure à la température de Tammann de l'oxyde de nickel (860°C environ).

Influence de la concentration

L'oxyde de nickel stoechiométrique est vert. Les solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ deviennent noires quand la concentration des ions lithium y dépasse

1 % (moles). Après réaction, les échantillons $\text{LiAlO}_2^\gamma - \text{NiO}^*$ offrent ainsi une coloration qui passe du noir au beige-clair quand la concentration initiale $\underline{a}$ d'oxyde de nickel dans l'échantillon varie de 2 à 90 % (moles).

La formation de la solution solide provoque par ailleurs un frittage intense de la masse de l'échantillon.

Théoriquement, la concentration des impuretés lithiées $\underline{y}$ (moles %) dans l'aluminate ne doit pas varier quand la concentration $\underline{a}$ de l'oxyde de nickel varie d'un échantillon à l'autre.

L'examen des tableaux VIII et IX montre que $\underline{y}$ est constant en première analyse, excepté dans la région à concentration élevée d'oxyde de nickel ($\underline{a}$ égal ou supérieur à 80 % moles). Dans cette partie des tracés isothermes $x = f(a)$, la valeur de $\underline{y}$ croît rapidement avec le coefficient $\underline{a}$; la concentration des ions Ni^{3+} est plus élevée que celle préconisée par l'induction de valence. Il existe donc pour les échantillons riches en oxyde de nickel actif une anomalie qui peut recevoir plusieurs explications :

- il y a, dans cette zone de concentration, réactivité entre le composé défini LiAlO_2^γ et l'oxyde de nickel actif
- le rapport $\text{Li}^+/\text{Ni}^{3+}$ n'est plus égal à l'unité. Le mécanisme de l'induction de valence n'est plus le mécanisme approprié pour décrire l'entrée des ions Li^+ dans le réseau de l'oxyde de nickel.
- l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde de nickel, dû à l'existence d'une pression partielle d'oxygène importante (cf. paragraphe III.4.4.3), interfère la formation d'ions Ni^{3+} suivant le schéma de l'induction de valence.
- la non-stoechiométrie initiale de l'oxyde de nickel actif influence le rapport final $\text{Li}^+/\text{Ni}^{3+}$.

A l'appui de plusieurs de ces hypothèses, il convient d'ajouter que :

- les variations de $\underline{y}$ augmentent avec la température de l'essai isotherme
- la croissance de $\underline{y}$ intervient quand le paramètre $\underline{x}$ de la solution solide est proche de l'écart à la stoechiométrie initial de l'oxyde de nickel actif.

L'étude du dosage des impuretés lithiées implique l'appréciation de la constante du coefficient $\underline{y}$ (moles %) = (Li libre)/(Li total) quand la concentration $\underline{a}$ de l'oxyde de nickel varie dans l'échantillon.

Le tableau X fournit la moyenne des résultats numériques correspondant à six isothermes d'une même série. On peut y constater que la valeur isotherme moyenne y_m varie peu avec la température. Pour l'ensemble des isothermes étudiés, la valeur de y_m s'établit à :

$$y_m \text{ (moyen)} = 1,25 \pm 0,10 \% \text{ (moles)}$$

Par contre, l'erreur relative isotherme moyenne $\Delta y_m / y_m$ (%) est une fonction de la température. Elle croît sensiblement quand la température des essais isothermes s'écarte de 800°C (influence de l'évaporation de Li_2O au-dessus de 800°C ; réactivité partielle des impuretés lithiées en-dessous de 800°C).

La meilleure définition du paramètre $\underline{y}$ se situe donc pour une réaction à l'état solide à 800°C. A cette température, l'erreur relative isotherme moyenne $\Delta y_m / y_m$ (%) est de l'ordre de 8 à 10 %. Nous verrons dans le dernier paragraphe de ce chapitre que l'erreur commise sur la détermination de $\underline{y}$ diminue sensiblement si l'on définit la granulométrie de l'aluminate de lithium dans l'échantillon.

Influence de la pression partielle d'oxygène

La valeur de la pression partielle d'oxygène n'a aucune incidence sur les résultats de l'étude dans la gamme de concentration où $\underline{y}$ est assimilée à une constante. Entre les essais effectués à l'air et ceux réalisés sous pression atmosphérique d'oxygène, la variation de $p(O_2)$ n'est pas suffisante pour

affecter le mécanisme de formation des solutions solides $\left\{ \text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O} \right\}$.

b) Dosage d'un aluminat de lithium pur

Nous avons déterminé la quantité de lithium libre que peut céder un aluminat de lithium pur, stoechiométrique, préparé par pyrolyse à 1000°C du complexe tartrique.

Les essais isothermes ont été effectués à 800°C. Vu la faible valeur du coefficient y , ils ne concernent que les échantillons à faible concentration d'oxyde de nickel. Dans ce cas, la méthode analytique employée ne pouvait être que celle du dosage en retour d'une solution ferreuse (cf. paragraphe III.4.4.2). Les variations des coefficients k , x et y en fonction de a sont données dans le tableau X.

La quantité de lithium libre que peut céder un tel aluminat de lithium à l'oxyde de nickel actif a été trouvée égale à :

$$y_m \text{ (moles \%)} = 0,060 \pm 0,005$$

Cette dernière valeur suggère que, dans le diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, l'aluminat de lithium gamma admet une petite plage de solution solide du côté riche en oxyde de lithium. La réalité de cette solution solide est confirmée par ailleurs dans une étude récente (75).

Le résultat précédent rend compte néanmoins de la faible influence de l'aluminat de lithium sur le dosage des impuretés lithiées : la quantité de lithium libre cessible par l'aluminat pur est en effet inférieure à l'erreur absolue commise dans la détermination de la concentration des impuretés lithiées.

c) Essais sous vide et sous atmosphère contrôlée

En l'absence d'oxygène, les ions lithium ne peuvent pas former avec l'oxyde de nickel une solution solide $\left\{ \text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-2x}^{2+} \text{Ni}_x^{3+} \text{O} \right\}$ selon le mécanisme proposé par Verwey et Boer.

En effet, nous avons pu vérifier que, quels que soient les paramètres variables de l'essai (lot d'aluminate, temps, température, concentration), l'analyse des échantillons ne permet pas de détecter la présence d'ions Ni^{3+} . Les échantillons présentent toujours une couleur verte caractéristique (stoechiométrie de NiO).

Toutefois, dans le cas des essais opérés sous azote désoxygéné, quelques échantillons contiennent des traces d'ions Ni^{3+} . Le phénomène est redevable à la mauvaise qualité de la trempe en fin de réaction (trempe oxydante). En effet, même après 24 heures de maintien à température élevée, le mélange $\text{NiO} - \text{LiAlO}_2$ est réactif s'il est exposé à une pression partielle d'oxygène ; refroidi à l'atmosphère ambiante, il change instantanément de couleur (vert $\rightarrow$ noir) indiquant ainsi une vitesse élevée pour la formation de la solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.

2 - Examen radiocristallographique

a) Données bibliographiques

À température ambiante, l'oxyde de nickel stoechiométrique possède un réseau cubique doté d'une faible distorsion rhomboédrique (76) (77) ; celle-ci ne peut être détectée qu'aux grands angles de diffraction (78).

Les rayons ioniques des ions Ni^{2+} et Li^+ n'étant pas équivalents et $r(\text{Ni}^{3+})$ étant inférieur à $r(\text{Ni}^{2+})$, l'introduction des ions Li^+ dans le réseau de l'oxyde de nickel provoque une diminution du paramètre cubique a (Å) de ce dernier. La variation du paramètre cubique a (Å) en fonction de la composition x (moles % Li) de la solution solide $\{\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}\}$ peut alors être reliée à la loi de Vegard :

$$\Delta a \text{ (Å)} = 2 \Delta r \cdot x$$

$$\Delta r = r(\text{Ni}^{2+}) - r(\text{Li}^+) = 0,09 \text{ Å}$$

De nombreux auteurs ont étudié la variation du paramètre cubique a (Å) des solutions solides $\{\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}\}$ en fonction du pourcentage molaire x d'ions lithium ; celui-ci est déterminé par analyse chimique. La figure 51 fournit quelques exemples des variations de la fonction a (Å) = $f(x \text{ moles \% Li})$. Les résultats sont très variables d'une étude à l'autre. Pour Iida (71),

la dispersion des données de la littérature sur ce problème est due encore une fois à la perte d'oxyde de lithium par évaporation des solutions solides.

Lorsque la composition de la solution solide atteint une limite, variable suivant les différents auteurs et comprise entre 30 et 40 % (moles Li), on assiste au dédoublement des raies de diffraction du réseau cubique faces centrées : la solution solide est définie, dans ce cas, par une maille hexagonale (type NaFeO_2).

Le composé défini LiNiO_2 a une structure rhomboédrique (type sCl_2I) :
 $a = 2,878 \text{ Å}$ $c = 14,19 \text{ Å}$ (79).

b) Détermination du paramètre cubique des solutions solides

La figure 52 donne les variations du paramètre cubique a (Å) en fonction de la composition x (moles % Li) de la solution solide, déterminée par la méthode de Ruppert Bunsen. Les données de cette figure sont issues de l'examen de plusieurs isothermes (température et $p(\text{O}_2)$ variables). Encore une fois, les résultats de l'isotherme 500°C ne coïncident pas avec ceux obtenus à plus haute température. Le tableau XI présente le détail numérique des deux isothermes 800°C et celui de l'isotherme 500°C .

Les variations de la fonction $a(\text{Å}) = f(x)$ sont linéaires. Seuls quelques points dans la figure 52 s'écartent de la représentation linéaire ; ils correspondent à des échantillons à concentration élevée a d'oxyde de nickel pour lesquels le mécanisme de l'induction de valence ne s'applique plus.

La pente de la droite $a(\text{Å}) = f(x)$ est égale à : $2,75 \cdot 10^{-3} (\text{Å}/\text{moles \% Li})$.

L'oxyde de nickel seul, obtenu par chauffage à 1000°C de NiO actif à l'air, possède un paramètre cubique de $a_0 = 4,181 \pm 0,002 \text{ Å}$.

Le paramètre cubique des solutions solides lithium non combiné - oxyde de nickel actif est donc décrit par la relation :

$$a(\text{Å}) = 4,181 \text{ Å} - 2,75 \cdot 10^{-3} (\text{Å}/\text{moles \% Li}) \cdot x (\text{moles \% Li})$$

Nous avons comparé ce résultat à ceux obtenus par Iida (71) et Savin (69) dans des conditions expérimentales analogues aux nôtres (influence de l'évaporation de Li_2O) :

$$\begin{array}{ll} \text{(Iida)} & a(\overset{\circ}{\text{A}}) = 4,180 \overset{\circ}{\text{A}} - 2,76.10^{-3} (\overset{\circ}{\text{A}}/\text{moles \% Li}).x (\text{moles \% Li}) \\ \text{(Savin)} & a(\overset{\circ}{\text{A}}) = 4,170 \overset{\circ}{\text{A}} - 2,50.10^{-3} (\overset{\circ}{\text{A}}/\text{moles \% Li}).x (\text{moles \% Li}) \end{array}$$

Nos résultats sont similaires à ceux d'Iida ; ils diffèrent des données numériques de Savin surtout par la valeur du paramètre cubique pour $x = 0$, la valeur de la pente est identique à 10 % près. En outre, ils justifient les soins apportés à la surveillance du phénomène d'évaporation de l'oxyde de lithium.

La composition de la solution solide est reliée aux différents facteurs de la concentration par la relation

$$x = \frac{(1 - a) y}{a + (1 - a) y}$$

(x : composition de la solution solide en moles % Li)

(a : concentration initiale d'oxyde de nickel actif dans l'échantillon en moles %)

(y : concentration des impuretés lithiées dans l'aluminate de lithium en moles %)

Si l'on admet pour le paramètre cubique $a(\overset{\circ}{\text{A}})$ une loi de variation linéaire en fonction de la composition de la solution solide :

$$a(\overset{\circ}{\text{A}}) = a_0(\overset{\circ}{\text{A}}) - b.x (\text{moles \% Li})$$

(b : pente de la droite $a(\overset{\circ}{\text{A}}) = f(x)$)

on obtient finalement :

$$a(\overset{\circ}{\text{A}}) = a_0(\overset{\circ}{\text{A}}) - b \frac{(1 - a) y}{a + (1 - a) y}$$

La figure 52 représente les variations expérimentales du paramètre cubique $a(\overset{\circ}{\text{A}})$ en fonction de la concentration initiale a d'oxyde de nickel actif dans l'échantillon. Le tracé de la courbe représente bien les variations à y constant de l'expression mathématique ci-dessus. La fonction $a(\overset{\circ}{\text{A}}) = f(\text{NiO})$ peut être schématisée par deux segments de droite. Cette représentation simplifiée permet de remarquer que le paramètre des solutions solides ne varie d'une façon appréciable que dans une zone restreinte de concentration ($0 \leq a \leq 10$ % moles NiO).

La détermination expérimentale du paramètre cubique a (Å) permet, grâce à la relation

$$a \text{ (Å)} = 4,181 \text{ Å} - 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ (Å/moles \% Li)} \cdot x \text{ (moles \% Li)}$$

d'obtenir la valeur de la composition solide x , donc d'accéder à la valeur de la concentration des impuretés lithiées :

$$y = \frac{a \cdot x}{(1 - a) \cdot (1 - x)} \quad (\text{moles \% Li})$$

Le tableau XII rend compte de l'erreur commise sur x et y lors de leurs déterminations à partir du paramètre cubique de la solution solide. Cette erreur n'est acceptable que dans la zone où le paramètre a (Å) varie sensiblement en fonction de la concentration d'oxyde de nickel.

La concentration y des impuretés lithiées peut être appréciée par dosage radiocristallographique mais uniquement dans des limites expérimentales définies.

c) Modification des paramètres du réseau quadratique de l'aluminate de lithium

Conjointement à la détermination du paramètre cubique des solutions solides $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, nous avons examiné la stabilité des paramètres cristallins de l'aluminate de lithium gamma. Cet examen est réalisé par comparaison d'une quinzaine de distances interréticulaires d (Å) pour LiAlO_2 - γ pur et des échantillons à concentration variable d'oxyde de nickel actif.

Les modifications du réseau quadratique de LiAlO_2 - γ sont toujours minimales. Elles n'apparaissent, à l'examen visuel du cliché de diffraction, que par un écartement variable de trois groupes de deux raies rapprochées : hkl : 220 et 113 ; 310 et 203 ; 311 et 004.

Le tableau XIII rend compte de la faible valeur des variations des distances interréticulaires d'un échantillon à l'autre.

L'aluminate de lithium stoechiométrique conduit aux mêmes résultats que l'aluminate industriel.

La modification mineure du réseau quadratique de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ est liée à l'existence de la solution solide de faible étendue, déterminée dans le paragraphe III.4.4.4.

III.4.5 - Définition du dosage des impuretés lithiées

III.4.5.1 - Influence de la granulométrie

Dans l'étude précédente, nous avons signalé à plusieurs reprises que nous n'avions pas pris en considération la granulométrie de l'aluminate de lithium. Or, une analyse physique ou chimique d'un matériau céramique n'est significative que si la granulométrie de l'échantillon à analyser est définie. Le dosage des impuretés lithiées n'échappe pas à cette règle générale.

L'influence de la granulométrie sur la valeur de la concentration des impuretés lithiées est déterminée de la façon suivante :

- tamisage d'une fraction du lot d'aluminate en tranches granulométriques particulièrement resserrées (11 tranches granulométriques entre 0 et 400 microns)

- réalisation d'échantillons $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ - $\text{NiO}^\#$ suivant la technique décrite dans le paragraphe III.4.4.3. La concentration initiale a d'oxyde de nickel actif est gardée constante ($a = 10$ % moles) dans tous les échantillons.

- mise en solution du lithium libre à 800°C , durant 24 heures, en présence d'air

- détermination du coefficient y (moles %) par voie chimique (dosage de la valence III du nickel).

Les résultats numériques de l'étude sont consignés dans le tableau XIV . La variation de la concentration des impuretés lithiées en fonction du rayon moyen de la tranche granulométrique est représentée par la figure 53.

L'incidence de la granulométrie de l'aluminate de lithium est donc considérable : la concentration des impuretés lithiées est multipliée par trois lorsque l'on passe de la tranche granulométrique la plus fine aux tranches les plus élevées. Dans l'étude précédente, la teneur moyenne des impuretés lithiées, obtenue par le dosage sans définition granulométrique de l'échantillon, est égale à : $y = 1,59 \pm 0,09$ (moles %).

Pour une tranche granulométrique donnée, l'erreur relative inhérente au dosage, est obtenue par moyenne de plusieurs essais (voir tableau). Elle est de l'ordre de 3 à 5 %.

III.4.5.2. - Mode opératoire

Le mode opératoire proposé ne diffère pas, dans son principe, des techniques utilisées pour l'étude de la mise en solution solide des impuretés lithiées (cf. paragraphe 4.4). Les mélanges aluminates-oxyde de nickel actif sont donc portés à 800°C en présence d'air. Par contre, certaines servitudes peuvent être réduites :

- la trempe de l'échantillon en fin de réaction n'a aucune influence sur les résultats du dosage ; elle peut donc être supprimée
- une durée d'essai de 24 heures n'est pas nécessaire ; elle n'a été utilisée que pour mettre en évidence l'évaporation de l'oxyde de lithium des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. En fait, la mise en solution est très rapide et elle est totale après 3 heures d'essai. Dans ce domaine, le facteur déterminant est l'homogénéisation assurée au mélange réactionnel en cours d'essai.

La réduction du temps de réaction a pour effet de réduire le phénomène d'évaporation de l'oxyde de lithium. La mise en solution solide, dans ce cas, n'est pas influencée par de petites variations de la température aux environs de 800°C : l'essai peut donc être effectué dans un four à moufle.

Le dosage n'est correct que dans une gamme de concentration d'oxyde de nickel : 0 à 70 % moles NiO. La sensibilité maximale du dosage est obtenue pour des échantillons contenant entre 10 et 20 % (moles) d'oxyde de nickel.

III.4.5.3 - Conclusion

Le dosage des impuretés lithiées permet donc une analyse fine de la fabrication. Sa précision est amplement suffisante pour une détermination de petites quantités d'impuretés existant sous plusieurs formes chimiques ; mais

il est susceptible, néanmoins, d'être amélioré en particulier dans la partie analytique proprement dite (méthode iodométrique). De nombreux oxydes métalliques peuvent être activés par la technique ammoniacale ; de ce fait, le principe de ce dosage pourrait être appliqué à d'autres études spécifiques.

L'étude de la mise en solution solide nous a permis également d'aborder le problème de l'interaction de l'aluminate de lithium gamma avec les oxydes des métaux de transition.



CHAPITRE IV

EXAMEN DE QUELQUES PROPRIETES CERAMIQUES DE

L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA

I - INTRODUCTION

Il existe de nombreux essais céramiques dont la mise en oeuvre conjointe est nécessaire pour définir un matériau. Mais les données fournies par la plupart d'entre eux sont liées au procédé de fabrication utilisé et dépendent étroitement de certains paramètres comme la qualité et la quantité de la porosité, le diamètre des grains, la nature des joints de grains, les contraintes mécaniques antérieures, etc...

Ces essais s'appliquent en fait à des produits industriels et nécessitent par ailleurs des échantillons nombreux et de taille importante que nous n'étions pas en mesure de fabriquer.

Dans ce chapitre, nous n'avons donc abordé que quelques études d'ordre général, susceptibles d'une application directe dans le problème céramique des piles à gaz :

- dilatation thermique
- expansion thermique des pâtes électrolytiques
- résistivité électrique
- surface spécifique
- frittage

II - DILATATION THERMIQUE

D'une façon générale, il est préférable pour ce type d'essai de n'étudier que la dilatation d'éprouvettes obtenues par fusion du matériau céramique investi. Les écarts dilatométriques dus à la présence des pores sont ainsi éliminés.

Il n'est pas possible de fabriquer de telles éprouvettes dans le cas de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ car celui-ci perd de l'oxyde de lithium dès 1300°C :



Nous avons donc examiné la dilatation thermique d'éprouvettes denses d'aluminate de lithium gamma, préparées par frittage à température élevée de poudre préalablement comprimée.

Pour éviter les anomalies de dilatation consécutives à la présence des impuretés lithiées (cf. chapitre III), la matière première est une poudre issue de la pyrolyse à 1200°C du complexe tartrique $\text{Li}(\text{NH}_4)_2 \left\{ \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \right\}$.

Le dilatomètre Adamel (n° 50) utilisé dans cette étude est du type Chévenard :

- four à progression linéaire programmée de la température : $300^\circ\text{C}/\text{heure}$
- poussoirs en silice électrofondue
- mesure différentielle de la dilatation de l'échantillon à l'aide d'une éprouvette témoin en pyros.
- enregistrement conjoint de la température figuré par l'axe des abscisses du diagramme $\Delta L = f(t^\circ\text{C})$
- atmosphère : air

II.1 - Obtention des éprouvettes

La poudre d'aluminate de lithium gamma, de granulométrie variable, est mise en forme par compression à température ambiante dans une matrice flottante démontable (*figure 54*).

Les comprimés obtenus sont de petits parallélépipèdes rectangles dont la longueur (20 mm) et la largeur (3,5 mm) sont imposées par les dimensions de la matrice. Leur hauteur dépend de la quantité de poudre mise en oeuvre et de la pression appliquée. Pour tous les échantillons, la hauteur est gardée constante, soit 2 mm environ, pour éviter une répartition hétérogène de la pression au sein du comprimé.

La force de compression est donnée par une presse hydraulique "Sechmy" pouvant développer 20 T/cm^2 .

Dans notre étude, l'utilisation d'un liant de compression était défavorable car elle risquait d'induire une porosité supplémentaire lors du traitement thermique de l'échantillon.

Toutefois, nous avons appliqué cette technique, sous la forme d'un ajout de 1 % (pondéral) de camphre dissous dans un excès de benzène R.P. La compression du mélange LiAlO_2 - γ /camphre est effectuée quand celui-ci se trouve encore à l'état pâteux.

Dans ces proportions, l'addition liante ne provoque par la suite qu'un accroissement minime de la porosité du fritté mais son emploi présente les avantages suivants :

- une nette amélioration de la répartition de la pression à l'intérieur du comprimé
- après compression, une éjection facile du comprimé de la matrice et surtout une cohésion suffisante pour lui assurer une manipulation sans soins particuliers.

Pour éviter la formation ultérieure de fissures, le camphre et les traces de benzène sont lentement éliminés du comprimé par étuvage à 120°C .

Le comprimé est finalement porté directement à la température de frittage retenue. La réalisation d'un frittage "éclair" procure à l'échantillon une densité apparente maximale (80).

Nous avons fabriqué ainsi cinq types de fritté d'aluminate de lithium gamma. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

		a	b	c	d	e
tranche granulométrique (microns)		< 40	< 40	250 - 400	100 - 250	63 - 80
compression (T/cm ²)		10	10	10	5	10
Frittage isotherme	T°C	1.100	1.200	1.000	1.000	1.200
	t (heures)	18	3	30	4	4

En dernier lieu, les dimensions du fritté sont déterminées à $\pm 0,01$ mm. L'échantillon n'ayant pas une forme géométrique parfaite, ses dimensions correspondent à la moyenne de plusieurs mesures effectuées en différents points.

II.2 - Dilatation d'éprouvettes de 20 mm

La longueur standard des éprouvettes destinées au dilatomètre Adamel est de 65 mm. Nous avons donc été amené à modifier les poussoirs et l'éprouvette témoin en pyros pour pouvoir examiner la dilatation prise par les échantillons frittés d'une longueur de 20 mm décrits dans le paragraphe précédent.

Pour les cinq échantillons, la valeur du coefficient de dilatation obtenue entre 25°C et 1100°C, est fournie dans le tableau suivant :

Coefficient de dilatation linéaire α	a	b	c	d	e
10^{-5} . (degré cent.) ⁻¹	1,05	1,11	1,09	1,06	1,12

L'utilisation d'une éprouvette de 20 mm a pour effet de diminuer considérablement la sensibilité de la mesure dilatométrique. De ce fait, les enregistrements graphiques ne peuvent pas fournir le détail de la dilatation. Les courbes $\Delta L = f(t^{\circ}\text{C})$ sont assimilées à des droites dans l'intervalle $25^{\circ}\text{C} - 1100^{\circ}\text{C}$.

Pour la même raison, la détermination graphique du coefficient α est entachée d'une erreur appréciable pour plusieurs essais concernant la même éprouvette :

α	a_1	a_2	a_3
$10^{-5} \cdot (\text{degré c.})^{-1}$	1,05	1,00	1,09

Il faut donc souligner que la valeur du coefficient α varie peu d'un échantillon à l'autre malgré les caractéristiques très différentes de leur fabrication. De plus, cette variation est du même ordre de grandeur que l'erreur commise.

II.3 - Dilatation d'éprouvettes de 65 mm

Pour pallier le manque de sensibilité des essais précédents, nous avons réalisé des éprouvettes de 65 mm de la façon suivante :

- assemblage de 3 échantillons de 20 mm et de la pièce complémentaire (découpée dans un échantillon de 20 mm) d'environ 5 mm pour former une éprouvette de longueur totale 65 mm.
- les frittés d'aluminate de lithium gamma présentent une excellente tenue mécanique et une faible dureté ; ils sont donc facilement usinables. Toutes les faces en contact sont rectifiées puis polies pour assurer leur parallélisme.
- pour éviter un chevauchement des divers éléments de cette éprouvette, l'assemblage est guidé par un rail en nickel en forme de U.

A l'aide de cette technique, nous avons pu constater que les courbes de dilatation entre 25°C et 1100°C sont définies par deux segments de droite

à pente voisine ; le changement de pente ayant lieu pour tous les échantillons à

$$400^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$$

La figure 55 fournit un exemple des résultats obtenus.

La valeur des deux coefficients de dilatation α_1 et α_2 varie peu d'un échantillon à l'autre et cette variation reste, encore une fois, du même ordre de grandeur que l'erreur commise :

α_1 : coefficient de dilatation linéaire entre 25°C et 400°C

α_2 : coefficient de dilatation linéaire entre 400°C et 1100°C

Echantillon d

Premier essai

- chauffage $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,000 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,142 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

- refroidissement $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,026 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,163 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

Deuxième essai

- chauffage $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,104 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,138 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

- refroidissement $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,043 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,161 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

Echantillon e

Premier essai

- chauffage $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,030 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,106 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

- refroidissement $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,108 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,193 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

Deuxième essai

$$\begin{array}{l} \text{- chauffage} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,070 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,150 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{- refroidissement} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 1,042 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \\ \alpha_2 = 1,101 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$$

II.4 - Conclusion

La dilatation thermique réversible d'échantillons frittés d'aluminate de lithium gamma est représentée par deux coefficients de dilatation linéaire :

$$\alpha_1 \text{ (25}^{\circ} - 400^{\circ}\text{C)} = 1,05 \pm 0,05 (10^{-5}/^{\circ}\text{C)}$$

$$\alpha_2 \text{ (400}^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C)} = 1,10 \pm 0,05 (10^{-5}/^{\circ}\text{C)}$$

De nombreux matériaux céramiques présentent des valeurs du même ordre de grandeur pour leur coefficient de dilatation:

(*) Coefficient de dilatation linéaire de quelques matériaux céramiques

(α en $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)

- alumine	: 0,71 à 0,95
- magnésie	: 1,12 à 1,35
- oxydes alcalino-terreux (CaO, BaO, SrO)	: 1,17 à 1,41
- oxydes de titane et de chrome	: 0,75 à 1,13
- thorine	: 0,84 à 1,02
- zircon	: 0,82 à 1,06
- silicates courants	: 0,37 à 1,11
- chromites	: 0,59 à 0,71

(*) d'après les Tables de "Refractory Ceramics for Aerospace" ; Amer. Ceram. Soc. (1964)

III - EXPANSION THERMIQUE DES PATES ELECTROLYTIQUES

Après avoir donné la dilatation thermique réversible de l'aluminate de lithium $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$, il était intéressant, sur un plan plus technique, d'examiner les fluctuations dimensionnelles de plusieurs pâtes électrolytiques à base de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$.

Cette technique de rétention de l'électrolyte est en effet souvent utilisée, concurremment à celle des pièces poreuses frittées imprégnées de carbonates alcalins fondus.

Dans une telle étude, il fallait pouvoir mettre en oeuvre un dilatomètre capable d'enregistrer les variations de longueur d'échantillons semi-liquides ou pâteux.

Nous avons utilisé un dilatomètre du type Audibert-Arnu, mis obligeamment à notre disposition par la firme Adamel. Cet appareil permet l'examen de la dilatation et de la contraction des charbons crûs lors de leur cokéfaction. Il est capable de suivre des variations $\pm \Delta L$ considérables et rapides jusqu'à 1000°C environ.

Les divers essais sont réalisés de la façon suivante :

- réalisation d'un mélange de poudres $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ /eutectique binaire ou ternaire des carbonates alcalins. Le rapport pondéral des deux constituants est de 50/50.
- mise en forme du mélange pulvérulent dans un moule par compression à froid sans liant (1 T/cm^2).
- rectification des dimensions du comprimé pour lui donner celles de l'éprouvette standard :

$$L = 10 \text{ mm} \qquad \phi = 7 \text{ mm}$$

- déroulement de l'essai à une vitesse de chauffe ou de refroidissement de 300°C/heure .

Le contenu des *figures 56 et 57* est caractéristique des résultats obtenus.

Il est nécessaire de distinguer deux cas expérimentaux :

1 - Première fusion des carbonates alcalins

Les enregistrements dilatométriques donnés dans *la figure 56* révèlent plusieurs étapes remarquables lors du premier chauffage de l'éprouvette :

- contraction non négligeable entre 20°C et 100°C due au départ d'eau
- faible dilatation entre 100°C et la température de fusion du mélange eutectique des carbonates alcalins (soit 500°C dans *la figure 56*)
- contraction très importante et rapide dès le point de fusion de l'eutectique
- contraction faible au-dessus de la température de fusion. Mais le phénomène s'accélère quand la température croît, donc avec la fluidité croissante des carbonates alcalins fondus.

Par contre, dès que l'on refroidit l'éprouvette et quel que soit le stade de densification qu'elle ait atteint, le retrait est linéaire en fonction de la température : $\alpha \simeq 2.10^{-5} (^{\circ}\text{C})^{-1}$.

2 - Cycles thermiques

Après la première fusion des carbonates alcalins, l'allure générale du phénomène est totalement différente. Les variations dimensionnelles de la pâte électrolytique dans des cycles thermiques 20°C $\longleftrightarrow$ 1000°C sont données dans *la figure 57 A*.

On peut y constater que, conjointement, la dilatation et la contraction sont linéaires en fonction de la température : le coefficient α de la contraction étant systématiquement supérieur à celui de la dilatation.

L'ordre de grandeur de ceux-ci est celui du coefficient de dilatation linéaire de l'aluminate de lithium gamma pur (*figure 57 A et B*).

Le fait expérimental remarquable reste l'existence d'une hystérèse importante entre les courbes de dilatation et de contraction.

Après mise en forme et densification préalables, les mélanges - LiAlO_2 - γ /carbonates alcalins fondus - présentent une dilatation thermique analogue à celle d'un matériau céramique usuel.

En ce sens, ils présentent les qualités requises pour être employés comme pâte électrolytique dans une pile à gaz.

IV - RESISTIVITE ELECTRIQUE DE L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA

Ce type d'essai a été effectué dans les laboratoires de l'usine de Bazet (Hautes Pyrénées) de la Compagnie Générale d'Electro-céramique. La Direction des Etudes et Techniques nouvelles de Gaz de France avait confié à cette firme la fabrication industrielle de LiAlO_2 - γ . De ce fait, les mesures de conductivité ne concernent qu'un aluminate de lithium industriel contenant des impuretés lithiées.

IV.1 - Technique de mesure

L'appareillage de mesure est un mégohmètre à spot travaillant sous une tension continue de 100 volts. Celle-ci est appliquée à 3 pastilles d'aluminate de lithium gamma groupées en parallèle entre deux armatures métalliques. L'éprouvette de mesure est placée dans un four tubulaire à température régulée ; l'atmosphère est l'air ambiant.

Les pastilles d'aluminate de lithium sont obtenues par compression à froid sans liant sous 1 T/cm^2 . Leurs dimensions sont :

$$\phi = 25 \text{ mm}$$

$$h = 5 \text{ mm}$$

IV.2 - Résultats

Les courbes $R(\Omega) = f(t^{\circ}\text{C})$ sont fournies dans la figure 58.

Les valeurs des mesures ainsi obtenues représentent la résistance globale incluant la résistance superficielle et les résistances de contact. La courbe n° 3 de la figure représente les résultats établis dans des pastilles argentées à froid. Dans ce cas, la réalisation d'un meilleur contact conduit à une légère diminution de la résistance globale mais ne modifie pas l'allure générale du phénomène.

Les variations des courbes $R(\Omega) = f(t^{\circ}\text{C})$ peuvent être résumées comme suit :

- élévation rapide de la résistance entre 25°C et 150°C
- dans l'intervalle $150^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$, décroissance modérée tendant à se stabiliser aux environs de $500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$. Cette fraction des courbes est caractéristique de nombreux matériaux céramiques dont le coefficient de la résistivité en fonction de la température est négatif.
- dès 600°C , chute accélérée de la résistance.

IV.3 - Interprétation

Les résultats précédents sont à rapprocher de ceux que nous avons déjà donnés à propos de la mesure de plusieurs grandeurs physiques en présence des impuretés lithiées (cf. chapitre III).

En effet, les courbes $R(\Omega) = f(t^{\circ}\text{C})$ présentent deux zones anormales caractéristiques de l'action de ces impuretés :

1 - la croissance rapide de la résistance dans l'intervalle $20^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ est tout à fait inhabituelle pour un matériau céramique. Ce phénomène est dû à une déshydratation partielle.

2 - la chute rapide de la résistance à 600°C correspond à l'initiation de la décomposition de Li_2CO_3 qui est l'impureté lithiée majoritaire. Vu le caractère éminemment conducteur de Li_2O , la diminution de la résistance est alors considérable.

La mesure de la résistance électrique de $\text{LiAlO}_2-\gamma$ est donc très sensible à la présence des formes non combinées du lithium

IV.4 - Conclusion

Bien que les données de cette étude soient rendues aléatoires par l'existence d'impuretés conductrices, elles permettent néanmoins de constater que, en dehors des zones anormales, la résistivité de l'aluminate de lithium gamma est celle d'un bon isolant céramique :

t °C	R (ohms) totale	ρ (ohms - cm)
100	$3 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{13}$
200	$3 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{12}$
300	$1,25 \cdot 10^8$	$3,75 \cdot 10^9$
400	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$
500	$7 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^6$
600	$1,5 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$



$\rho = 29,45 \text{ R (totale) (ohms-cm)}$

(*) Valeur de la résistivité pour quelques céramiques usuelles

amiante	$2,4 \cdot 10^{11}$	(ohms-cm)
fibre de verre	$7 \cdot 10^{12}$	"
alumine	10^{11} à 10^{14}	"
stéatite	10^{13} à 10^{15}	" à 25°C
oxyde de titane	10^{13} à 10^{18}	"
porcelaine	10^{12} à 10^{14}	"

	Al ₂ O ₃			MgO	SiO ₂		Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	
t °C	14	300	800	850	20	600	350	885	700
ρ (Ω - cm)	10 ¹⁶	10 ¹³	3,5 · 10 ⁹	1 · 10 ⁸	10 ¹⁵	7 · 10 ⁶	1,3 · 10 ³	10 ⁶	2,2 · 10 ⁴

(*) d'après les Tables in "Handbook of Chemistry and Physics" 49ème Edition (1968/69).

V - SURFACE SPECIFIQUE

Les différents stades de l'évolution d'un solide finement divisé ou poreux peuvent être observés grâce aux mesures de sa surface spécifique et de sa distribution micro-poreuse.

Ce type de détermination a pris une place importante dans l'examen des matériaux céramiques car elle caractérise la nature du produit étudié mais également son histoire thermique et mécanique.

V.1 - Appareillage B.E.T.

Basée sur le principe de l'adsorption physique, la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (81) permet d'atteindre, avec une grande précision, la surface spécifique d'un solide.

Par ailleurs, elle possède l'avantage de s'appliquer aussi bien à des échantillons poreux qu'à des poudres.

Cette méthode consiste à évaluer le volume de gaz adsorbé sur le solide, à température de l'azote liquide, en fonction de la pression d'équilibre P_e de ce gaz qui règne au-dessus de l'échantillon. La courbe $V(\text{adsorbé}) = f(P_e)$ est appelée un isotherme d'adsorption.

Un rappel des principales équations B.E.T. est donné dans l'annexe n° 5

L'isotherme d'adsorption peut être obtenu soit à l'aide d'une méthode gravimétrique soit par volumétrie. Nous avons choisi la solution volumétrique.

D'une façon générale, les matières premières et les produits crûs qui entrent dans la fabrication des produits céramiques, possèdent des grandes surfaces spécifiques. Dans ce cas, on utilise toujours l'azote comme adsorbat :

- pression de vapeur saturante : $P_0(N_2)$ à $78^\circ K = 180 \text{ mm Hg}$
- section moyenne apparente de la molécule adsorbée : $\sigma_m(78^\circ K) = 16,2 \text{ \AA}^2$

Par contre, les produits finis qui résultent d'une cuisson à haute température, révèlent de petites surfaces spécifiques ($1 \text{ à } 10 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$) qui correspondent à des volumes adsorbés de quelques centimètres cubes (T.P.N.). De ce fait, une méthode volumétrique qui mettrait en oeuvre l'azote comme adsorbat, ne serait pas assez sensible vu la valeur élevée de $P_0(\text{N}_2)$ à 78°K .

Nous avons donc retenu le krypton (99,95 %) comme gaz adsorbable. La section moyenne apparente de sa molécule adsorbée $\sigma_m = 19,5 \text{ \AA}^2$ est légèrement supérieure à celle de la molécule d'azote et conduit seulement à une légère diminution de la précision de la mesure. Mais, la faible valeur de sa pression de vapeur saturante à 78°K : $P_0 = 1,75 \text{ mm Hg}$ permet d'étudier les variations de la fonction $V(\text{ads.}) = f(P_e)$ quand $V(\text{ads.})$ est très petit.

La description de l'appareillage B.E.T. utilisant le krypton comme adsorbat est fournie dans l'annexe n° 5.

Il a permis l'étude de la surface spécifique et de la micro-porosité d'échantillons pulvérulents ou poreux d'aluminate de lithium LiAlO_2 mais également de nombreux matériaux céramiques industriels : aluminés, silico-alumineux, chaux etc...

V.2 - Préparation des échantillons

Avant d'effectuer la détermination volumétrique B.E.T. proprement dite, il est nécessaire que le solide pulvérulent ou poreux soit soigneusement débarrassé des gaz physi- ou chimisorbés sur sa surface externe et interne. En effet, ceux-ci s'adsorbent en même temps que le krypton et masquent une fraction importante de la surface.

Les matériaux céramiques purs ou industriels possèdent de petites surfaces spécifiques dont la mesure est faussée par des micro-quantités de gaz encore adsorbées. Celles-ci doivent être éliminées par traitement thermique sous vide.

Pour ces produits, la préparation de l'échantillon se complique du fait qu'il ne faut, en aucun cas, modifier la texture micro-poreuse par un chauffage exagéré.

V.2.1 - Influence de la pression résiduelle

L'examen des courbes B.E.T. transformées $\frac{Pe}{V(ads.) (Po-Pe)} = f\left(\frac{Pe}{Po}\right)$, pour des pressions relatives Pe/Po très petites, permet d'apprécier la validité du traitement appliqué à l'échantillon.

La fonction précédente n'est linéaire qu'au début de l'isotherme d'adsorption.

Dans le cas du krypton, la transformée B.E.T. est une droite dans le domaine :

$$0,03 \text{ à } 0,05 \leq Pe/Po \leq 0,15 \text{ à } 0,20$$

La figure 59 fournit un exemple de la transformée B.E.T. pour un échantillon pulvérulent de $LiAlO_2-\gamma$ correctement dégazé. On peut constater que, pour $0 \leq Pe/Po \leq 0,03$, les points expérimentaux s'écartent légèrement par défaut de la droite.

Inversement, un échantillon identique mais insuffisamment dégazé (figure 59) conduit, dans le même intervalle de pression relative, à l'obtention de points expérimentaux aberrants. Ceux-ci correspondent à des valeurs trop faibles du volume de gaz adsorbé.

Le tableau ci-dessous illustre les variations de la valeur de la surface d'une poudre d'aluminate de lithium gamma ($63\mu \leq \phi \leq 80\mu$) en fonction de la pression résiduelle dans l'enceinte en fin de traitement à $350^\circ C$:

S (m^2/g)	4,94	4,87	4,73	4,51	4,30
P (mm Hg)	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}

V.2.2 - Influence de la température

(masse de l'échantillon : 2 g.)

D'une façon analogue à tous les oxydes réfractaires et matériaux céramiques que nous avons pu examiner, l'aluminate de lithium $LiAlO_2-\gamma$ subit un dégazage optimal entre $350^\circ C$ et $400^\circ C$.

Dans ces conditions, la durée du traitement sous vide est particulièrement longue : 12 heures à 18 heures.

V.2.3 - Fiabilité

Nous avons déterminé la sensibilité de la mesure volumétrique B.E.T. ainsi que la validité de la méthode de préparation des échantillons en étudiant la spécificité de la relation surface-masse.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 60. Ils correspondent à des échantillons identiques de masse variable.

La fonction $S(m^2) = f(m \text{ grammes})$ est rigoureusement linéaire que l'échantillon soit pulvérulent ou poreux.

L'erreur relative commise lors de la détermination de la surface spécifique d'échantillons d'aluminate gamma est de l'ordre de 0,5 %

V.3 - Surface spécifique d'échantillons d'aluminate de lithium gamma

Nous avons étudié la variation de la surface spécifique de divers échantillons pulvérulents d'aluminate de lithium gamma en fonction des paramètres de leur fabrication.

Le cas des échantillons poreux sera traité dans le paragraphe "frittage".

La matière première de ces poudres est toujours un aluminate pur, exempt d'impuretés lithiées, obtenu par pyrolyse du complexe tartrique.

Dans cette étude, la valeur de la surface spécifique varie peu avec les facteurs temps et température de la fabrication. Ce résultat est dû à l'intervalle restreint de température qui peut être utilisé :

(formation de la variété γ) $900^\circ\text{C} \longrightarrow 1250^\circ\text{C}$ (décomposition par perte de Li_2O)

α - Influence de la température

$t^\circ\text{C}$	950	1.000	1.050	1.100	1.200	1.250
$S(m^2/g)$	4,52	4,01	3,58	3,14	2,53	2,47

(durée du traitement isotherme : 24 heures)
(granulométrie : $63 \mu \quad \emptyset \quad 80 \mu$)

β - Influence de la durée du traitement isotherme

t (heures)	0,5	1	4	8	16	24
S (m ² /g)	3,40	3,21	2,89	2,70	2,56	2,53

(température : 1200°C)

{granulométrie : $63 \mu \leq \phi \leq 80 \mu$)

γ - Variation de la surface spécifique en fonction de la granulométrie

φ microns	< 40	63-80	125-160	200-250	> 400
S (m ² /g)	2,64	2,53	2,29	2,17	2,06

En toute logique, la variation de la surface spécifique en fonction de la granulométrie devrait être appréciable. Or, la diminution de S (m²/g) quand φ croît est faible. L'origine de cette anomalie doit être recherchée à un frittage insuffisant dû aux températures relativement basses utilisées. En effet, nous avons constaté que les grains d'une granulométrie élevée sont en fait des agglomérats cristallins grossiers et fragiles.

V.4 - Isothermes d'adsorption - Microporosité

L'obtention expérimentale des isothermes d'adsorption et de désorption, jusqu'à des pressions relatives $P_e/P_o = 1$, fournit des renseignements fondamentaux sur la nature du matériau étudié et sa distribution micro-poreuse.

En effet, dans un système poreux, l'adsorbat passe à l'état liquide dans les pores du solide par condensation capillaire bien avant que l'on atteigne la pression de vapeur saturante P_o dans l'enceinte de mesure.

Lors de la désorption, chaque pore étant assimilé à un cylindre de rayon r, le condensat liquide s'évapore jusqu'à ce que le système soit à une pression d'équilibre critique P_e dont la valeur est donnée par la relation bien

connue de Kelvin :

$$\ln \frac{P_e}{P_0} = \frac{2\gamma \cdot V}{r \cdot R \cdot T} \cos. \phi$$

γ : tension superficielle

V : volume molaire de l'adsorbat liquide

r : rayon du pore

R : constante des gaz parfaits

ϕ : angle de contact

Expérimentalement, ce phénomène se traduit par l'existence d'une hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption. Dans la majorité des cas, elle correspond à la présence de pores "intermédiaires" (20 Å à 200 Å) dans la classification de Dubinin (82).

La figure 61 représente trois tracés expérimentaux adsorption-désorption qui concernent l'analyse des matériaux suivants :

A - LiAlO₂- γ

$63 \mu \leq \phi \leq 80 \mu$

1.200°C

24 heures

B - Réfractaire dense alumineux

densité apparente : 2,0 porosité : 40 %

composition : 89 % Al₂O₃

diamètre moyen des pores : 0,1 micron

C - Brique isolante de mullite

composition : 60 % Al₂O₃ + TiO₂

densité apparente : 0,90 - 1,0

L'aluminate de lithium gamma fournit un isotherme du type II dans la classification B.E.T. L'hystérèse entre l'adsorption et la désorption est

pratiquement nulle. Il n'existe donc aucune porosité de ce matériau dans la gamme des pores intermédiaires de Dubinin.

Inversement, les exemples B et C sont caractéristiques des divers produits céramiques industriels que nous avons examinés.

Dans ce cas, les isothermes sont du type IV. Ce type dérive de l'isotherme II ; ses caractéristiques particulières sont dues à la présence de pores intermédiaires. Cette fois, l'hystérèse est considérable.

VI - FRITTAGE

VI.1 - Limites de l'étude

La méthode de rétention électrolytique qui utilise des frittés poreux imprégnés par la suite de carbonates alcalins fondus, a perdu quelque peu de son intérêt. En effet, elle semble dépassée par deux nouvelles techniques plus avantageuses qui correspondent à des fabrications de type industriel :

- les pâtes électrolytiques
- la projection au chalumeau du mélange électrolytique pulvérisé sur une électrode qui forme le corps de la pile.

Or, l'aluminate de lithium $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ se prête bien à la confection des pâtes électrolytiques ; les ingénieurs de la D.E.T.N. de Gaz de France ont mis au point sa méthode de projection au chalumeau (83).

Sur un autre plan, l'étude du frittage des poudres de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ ne peut pas conduire, à priori, à des développements très intéressants, et ce, pour les raisons suivantes :

- la matière première cuite préalablement à 900°C (transformation $\alpha \rightarrow \gamma$) possède une granulométrie trop élevée et de plus, mal définie (formation de conglomerats cristallins fragiles).
- la gamme de température (900°C - 1250°C) utilisable pour le frittage proprement dit, est trop restreinte et trop basse.

VI.2 - Techniques

Nous avons étudié le frittage de comprimés de poudre de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$, identiques à ceux utilisés dans l'investigation dilatométrique (cf. paragraphe 2).

Les comprimés sont portés directement à la température de frittage retenue ; l'atmosphère est l'air.

L'évolution des comprimés après frittage est obtenue par mesure de :

- la surface spécifique (cf. paragraphe 3)
- la dureté des échantillons
- la porosité par pycnométrie au benzène. Cette méthode est résumée dans l'annexe n° 6. Elle est due à Juillet (84).

VI.3 - Résultats

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus à partir d'une poudre de granulométrie $63 \mu \leq \phi \leq 80 \mu$, issue de la pyrolyse du complexe tartrique à 950°C durant 30 minutes.

Les résultats des mesures de dureté ne figurent pas dans ce tableau car ils ne sont pas très probants.

En effet, les premiers essais réalisés avec un appareil de dureté Vickers ont montré une valeur très faible de la dureté des comprimés frittés de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$:

- charge minimale de l'appareil soit 1 kg
- valeur considérable de la diagonale de l'empreinte : $d \approx 0,40 \text{ mm}$
- fissuration partielle de la surface du comprimé

Nous avons donc utilisé par la suite une technique de microdureté sous une charge de 20 grammes. Dans ce cas, les résultats obtenus sont très dispersés même pour un échantillon unique.

Néanmoins, l'ordre de grandeur de la dureté des frittés analysés est de :

12 à 20 kg/mm^2

Frittage isotherme			S(m ² /g)	Porosité %		
P (T/cm ²)	t(heures)	T°C		totale	ouverte	fermée
10	24	1250	2,65	13,3	13,0	0,3
5	"	"	2,76	18,1	18,0	0,1
1	"	"	2,94	37,7	37,5	0,2
0,5	"	"	2,99	56,1	56,1	-
10	24	1000	3,66	17,2	16,6	0,6
5	"	"	3,97	26,9	26,8	0,1
1	"	"	4,12	43,9	43,9	-
0,5	"	"	4,25	58,2	58,2	-
10	1	1250	3,34	16,9	16,5	0,4
10	4	"	3,01	15,7	15,7	-
10	8	"	2,82	14,8	14,7	0,1
10	24	"	2,65	13,7	13,7	-
1	1	1250	-	44,1	44,0	0,1
1	4	"	-	41,1	38,8	0,3
1	8	"	3,12	38,2	37,9	0,3
1	24	"	2,94	37,7	37,3	0,4

Lorsque l'on comprime une poudre dans une matrice, les particules, supposées sphériques, ont tendance à s'empiler de façon à occuper le volume minimal.

Quand l'empilement le plus compact est atteint, l'augmentation de la pression ne provoque plus de diminution de la porosité à la seule condition que les particules ne subissent aucune déformation ou fragmentation.

Il existe plusieurs types d'empilement possibles pour des sphères hémisphériques. A chacun d'eux correspond un nombre de coordination et une porosité théorique. Kruyer (85) a donné la relation coordination-porosité pour quelques empilements géométriques simples :

Nombre de coordination	4	6	8	10	12
Porosité %	66	47,6	39,6	30,2	25

La coordination de 12 conduit à l'empilement maximal.

Pour l'étude du frittage des comprimés de $\text{LiAlO}_2-\gamma$, les données du tableau précédent indiquent que :

- dans de nombreux cas, la valeur de la porosité intergranulaire (porosité ouverte) est faible et quelques fois inférieure à la valeur limite de 25 % donnée par Kruyer.
- le facteur compression est le seul paramètre qui influe notablement les résultats.

Il faut donc en conclure que lors de la fabrication du comprimé, les grains de $\text{LiAlO}_2-\gamma$ sont déformés et fragmentés.

En conclusion, on obtient donc des échantillons poreux de haute densité relative mais peu frittés. Les faibles variations de la surface spécifique et de la porosité fermée, la faible dureté des échantillons sont, en ce sens, significatives.

CONCLUSIONS

Le but assigné aux présents travaux reste essentiellement technique. Toutefois, certaines études ont permis d'aborder quelques problèmes d'un intérêt plus fondamental.

Ainsi, lors de l'examen de la stabilité de l'aluminate de lithium gamma, nous avons été amené à inventorier les interactions des ions Ag^+ sur $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$. Dans un deuxième temps, nous avons donné la miscibilité, à température de marche d'une pile à gaz, des deux aluminates $\text{AgAlO}_2\text{-}\beta$ et $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$.

Bien que les résultats obtenus ne nous aient pas autorisé à fournir une explication du système Li-Ag-Al-O , ils peuvent constituer néanmoins le point de départ de futurs travaux.

La proposition d'une méthode de fabrication industrielle de l'aluminate de lithium gamma a demandé des développements importants. Ceux-ci étaient rendus nécessaires par l'obligation économique et technique de mettre en oeuvre la réaction à l'état solide de l'alumine et du carbonate de lithium, malgré les données contradictoires et peu favorables de la littérature.

En premier lieu, nous avons montré que, si certaines conditions expérimentales sont respectées, la vitesse de la réaction globale est suffisamment élevée pour que cette réaction à l'état solide puisse servir de base à un procédé de fabrication.

Par la suite, après avoir mis en évidence les deux étapes réactionnelles régulatrices de la marche du système, nous avons élaboré un modèle expérimental simple de l'avancement de la réaction globale.

L'application à ce modèle de la théorie de Komatsu a permis d'atteindre la fonction de plusieurs paramètres essentiels : granulométrie, composition et compression des mélanges réactionnels pulvérulents.

Finalement, les résultats précédents ont autorisé la définition d'un mode opératoire précis pour la fabrication de $\text{LiAlO}_2\gamma$.

Mais, sur le plan de la cinétique formelle, plusieurs caractéristiques de l'avancement de la réaction alumine-carbonate de lithium mériteraient de nouvelles investigations ; ce sont :

- d'une part, l'existence d'un régime logarithmique simple qui ne correspond pas à un processus connu de diffusion entre deux réactifs solides
- d'autre part, les changements de régime cinétique observés lors de la variation de la pression d'anhydride carbonique dans le système.

Pour les deux cas précédents, nous n'avons donné que quelques déterminations expérimentales et, conjointement, plusieurs hypothèses quant à la réalité des mécanismes réactionnels mis en jeu.

Une nouvelle fois, nos résultats permettent d'envisager une nouvelle voie de recherche.

Lors de l'analyse des divers lots de fabrication de l'aluminate de lithium gamma, nous avons établi l'incidence considérable sur la qualité du produit des formes non combinées du lithium.

Leur existence, à l'état de semi-traces, a nécessité la mise au point d'un dosage procédant par réaction à l'état solide des impuretés lithiées et de l'oxyde de nickel.

Mais, par ce biais expérimental, nous avons pu apporté notre contribution à l'étude de la formation et de l'évolution des solutions solides $\text{Li}_2\text{O-NiO}$.

Les conclusions de nos essais, confrontées aux données nombreuses mais passablement dispersées de la littérature, ont montré l'importance de la stabilité thermique de l'oxyde de lithium dans ces solutions solides.

L'aboutissement des travaux présentés dans ce mémoire demeure évidemment la définition d'un nouveau matériau céramique pouvant être utilisé en lieu et place de la magnésie dans une pile à gaz.

En effet, les différents résultats que nous avons pu établir en laboratoire, sont en faveur de l'emploi de l'aluminate de lithium $\text{LiAlO}_2-\gamma$:

- stabilité dans les conditions de fonctionnement d'une pile à électrolyte de carbonates alcalins fondus :
 - . inertie chimique
 - . insolubilité dans les fontes de carbonates
 - . invariance structurale
 - . stabilité au contact des matériaux d'électrode
- procédé de fabrication industriel simple et économique
- possibilité d'une analyse fine du produit résultant
- propriétés céramiques compatibles avec son emploi particulier.

Mais, comme dans toute étude à caractère technique, l'essai industriel est le seul essai acceptable.

Ainsi, plusieurs piles et batteries de piles ont été réalisées et fonctionnent depuis quelques années dans les laboratoires de la Direction des Etudes et Techniques nouvelles de Gaz de France. Les résultats obtenus concluent tous à une excellente tenue de ce matériau ; l'aluminate de lithium gamma donne entière satisfaction.

Actuellement, $\text{LiAlO}_2-\gamma$ est utilisé sous différentes formes :

- 1 - base céramique du réseau rétenteur de l'électrolyte
 - . pâtes électrolytiques
 - . projection au chalumeau du mélange pulvérulent {alumine-carbonates }

2 - protection de toutes les pièces corrodables de la pile par un dépôt adhérent et uniforme d'aluminate ; ce traitement superficiel est réalisé par une technique de schoopage appropriée.

L'emploi de l'aluminate de lithium gamma semble avoir résolu en grande partie les problèmes de la rétention et de la corrosion électrolytique dans une pile à gaz.

De ce fait, les performances des piles actuelles de Gaz de France sont en nette amélioration par rapport aux piles antérieures ; les résultats obtenus sont fort intéressants :

- la puissance minimale assurée est de l'ordre de 80 mW/cm^2 mais elle peut atteindre couramment 150 à 180 mW/cm^2
- des essais de longévité ont été poursuivis jusqu'à 4.000 heures sans qu'il y ait corrosion des éléments électrochimiques ou baisse de la puissance de sortie du générateur. La durée de vie des piles est donc certainement bien supérieure à la valeur précédente.

De la même façon, on peut noter que la plupart des laboratoires spécialisés étrangers ont abandonné la magnésie et utilisent l'aluminate de lithium gamma.

En conclusion, nous avons défini un matériau céramique stable dans les fontes de carbonates alcalins : l'aluminate de lithium $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$.

Etant donné sa résistance aux carbonates alcalins fondus, cette nouvelle céramique a trouvé, d'ores et déjà, une application dans les piles à combustible à destination industrielle. Elle pourrait se prêter également à d'autres emplois.

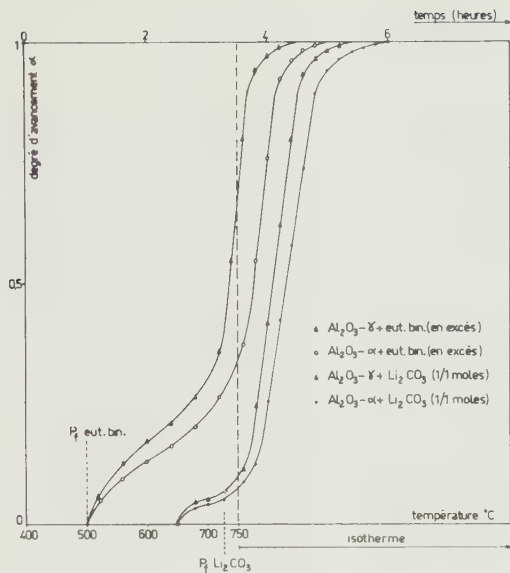


FIGURE 1

Réactivité de l'alumine dans les fontes de carbonates alcalins

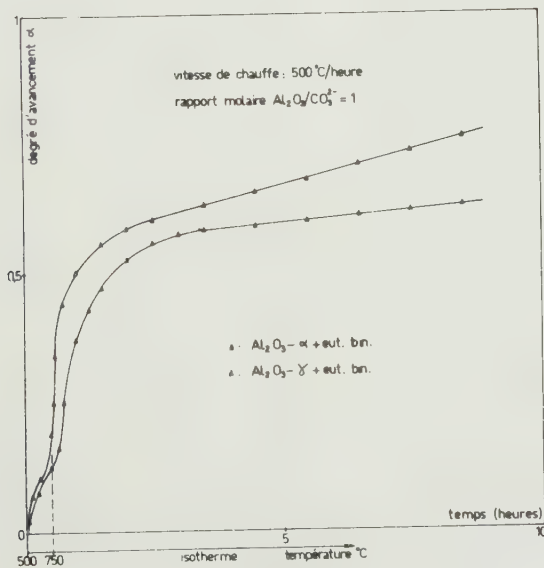


FIGURE 2

Avancement isotherme de la réaction de l'alumine dans l'eutectique binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$.

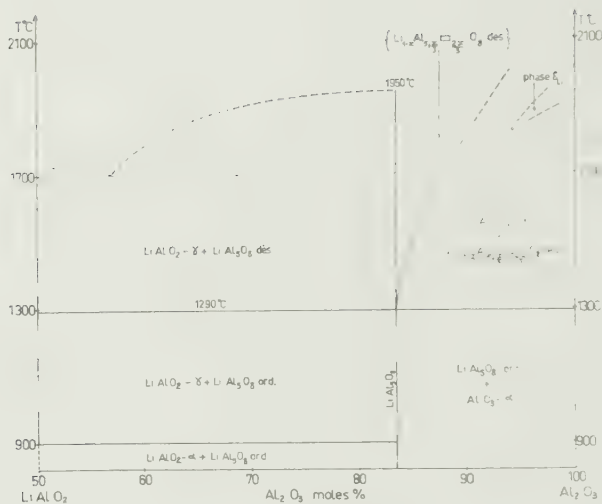


FIGURE 3

Diagramme binaire $\text{LiAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3^\alpha$ (d'après Lejus).



FIGURE 4

Teneur en argent en fonction de la durée de la réaction.

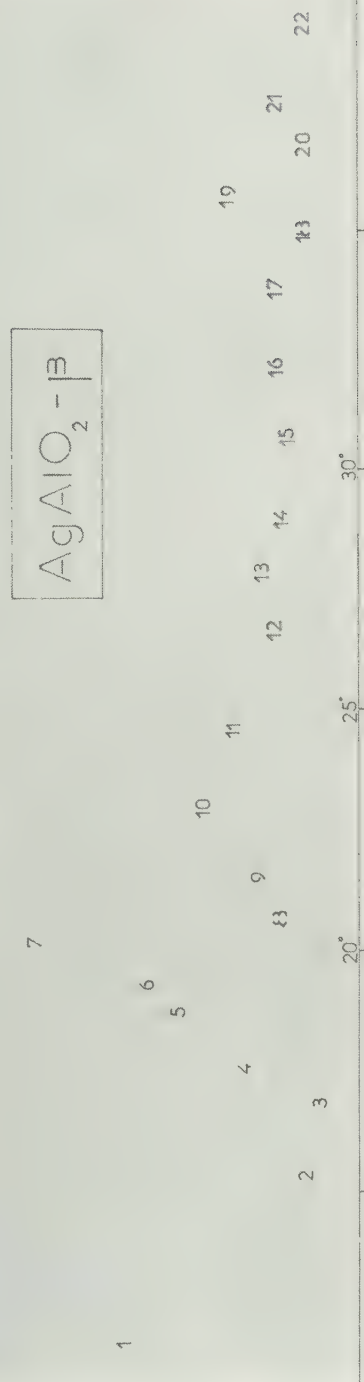
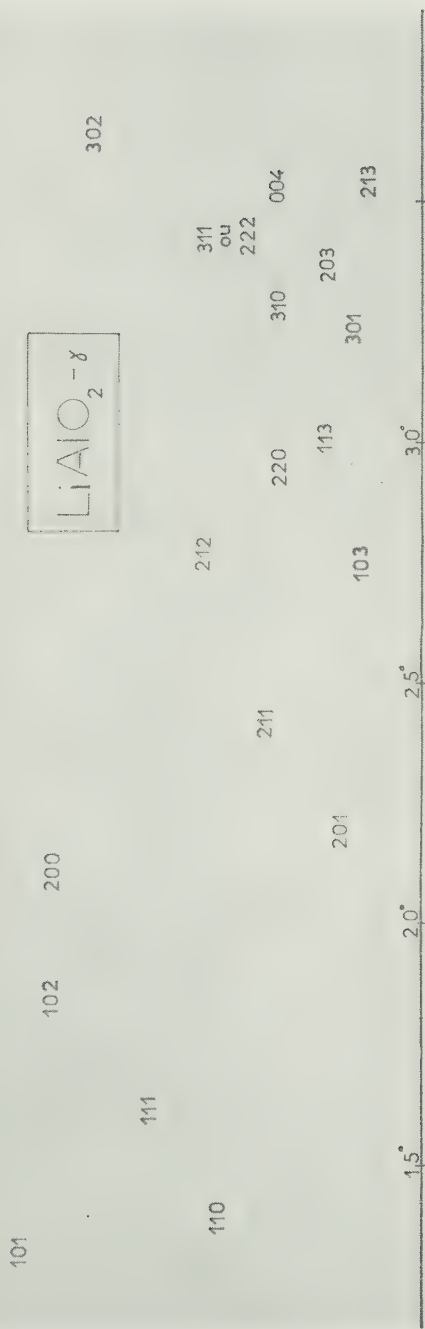
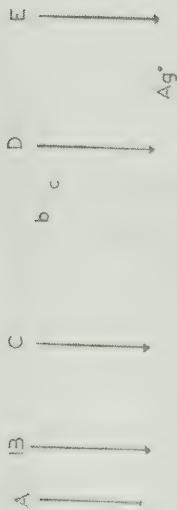
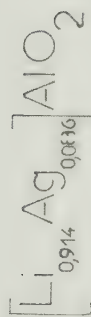


FIGURE 5

a



a



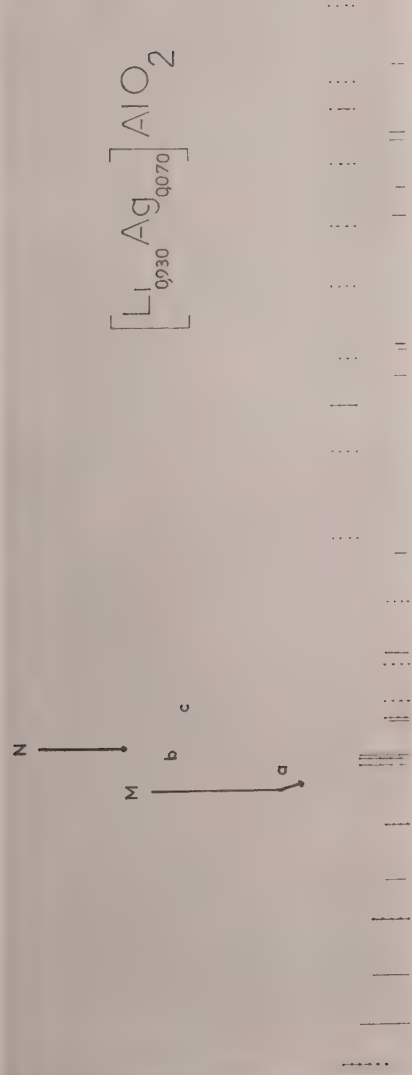


FIGURE 6

Diagrammes Seemann-Bohlin des solutions solides $Li_{1-x}Ag_xAlO_2$
 $(AgAlO_2)^B$; $LiAlO_2$ —)

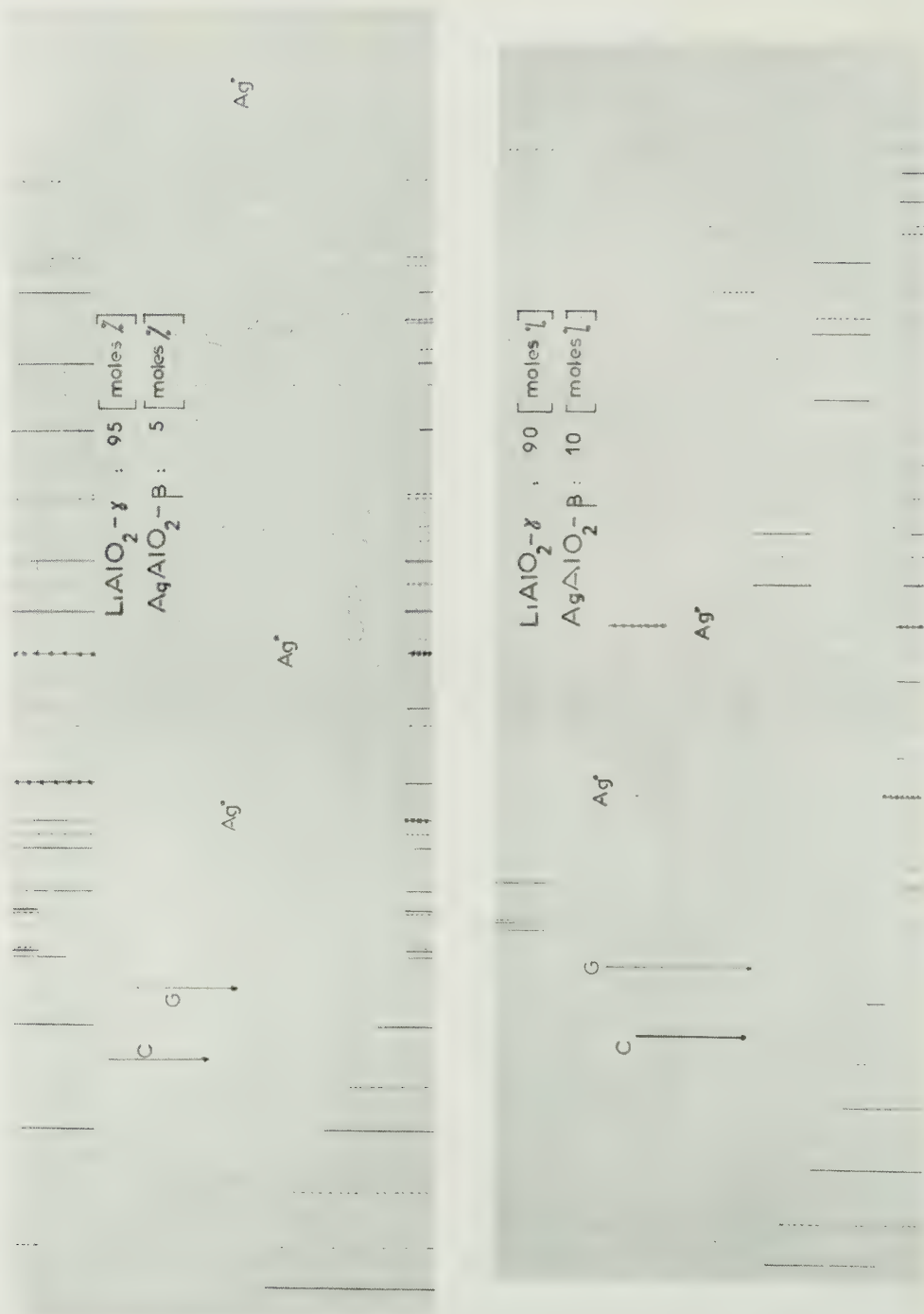


FIGURE 7

Solubilité à 700°C de l'aluminate d'argent dans l'aluminate de lithium

($\text{AgAlO}_2-\beta$ ————— ; $\text{LiAlO}_2-\gamma$ - - - - -)

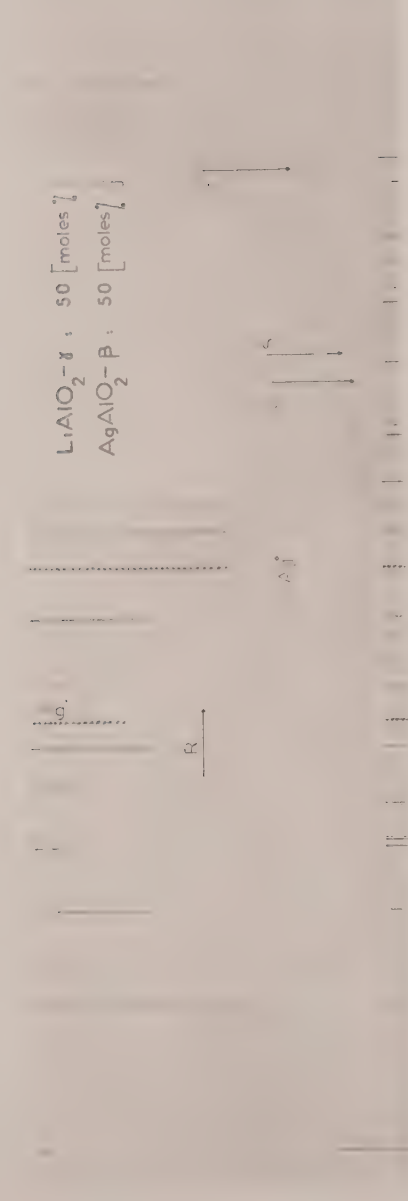
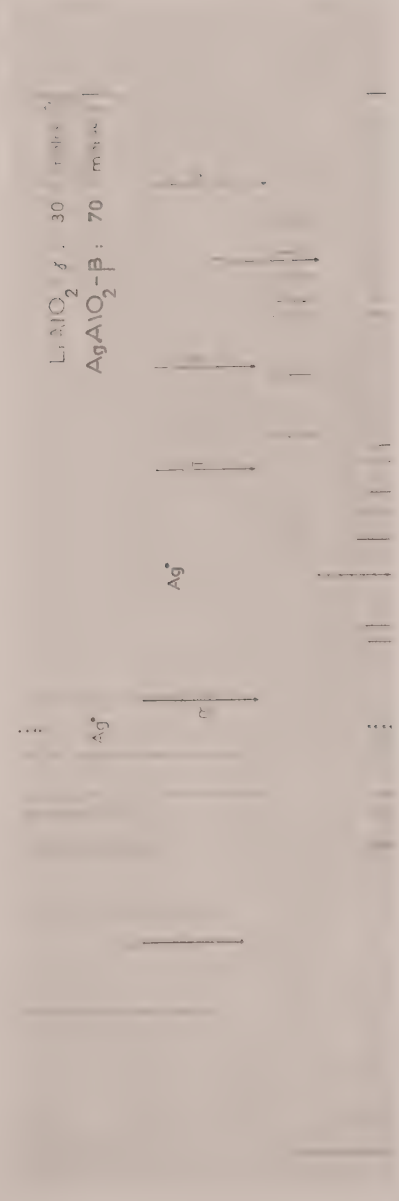


FIGURE 8

Solubilité à 700°C de l'aluminat de lithium dans l'aluminat d'argent

$(\text{AgAlO}_2-\beta)$ —————

γ $\text{LiAlO}_2-\gamma$ —————



FIGURE 9

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps

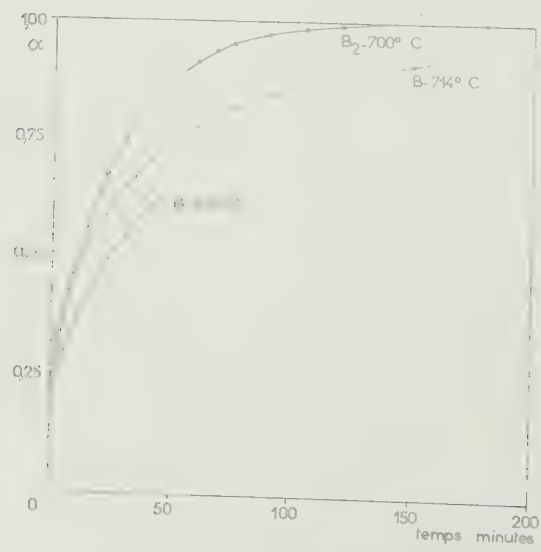


FIGURE 10

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps
Echantillons B et B₂

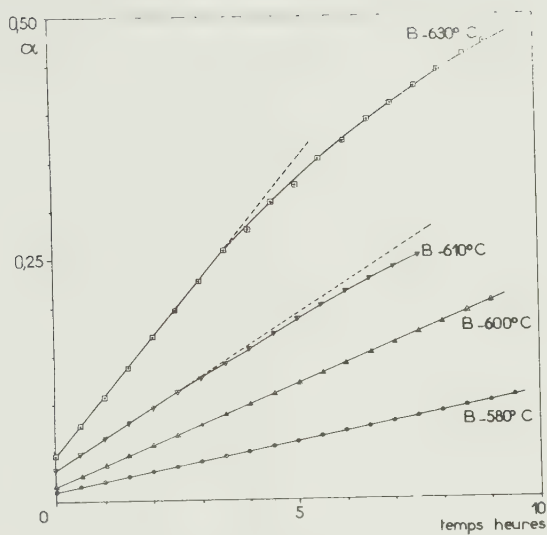


FIGURE 11

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps.

Echantillon B

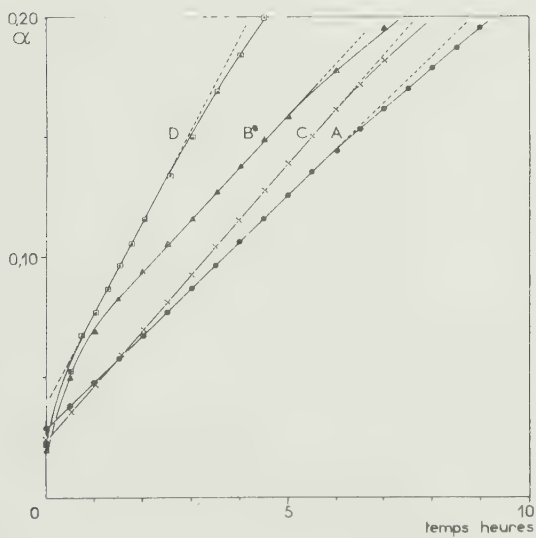


FIGURE 12

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps

Isothermes 610°C - Influence de la granulométrie et de la compression.

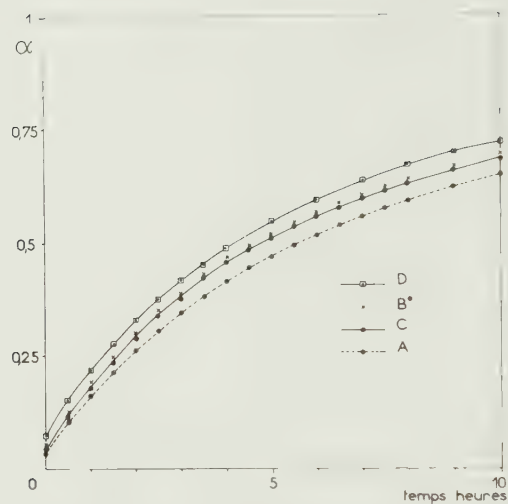


FIGURE 13

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps

Isothermes 650°C - Influence de la granulométrie et de la compression.

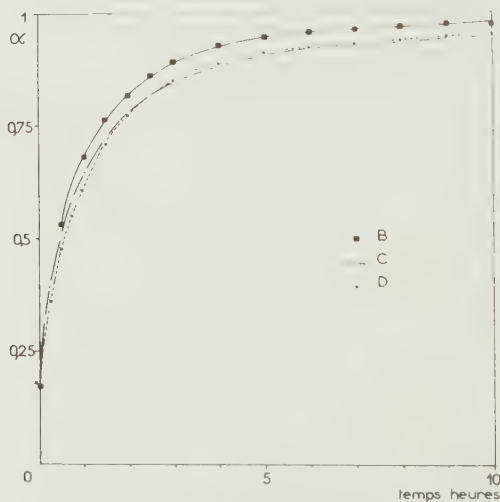


FIGURE 14

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps

Influence de la granulométrie - Isothermes 700°C

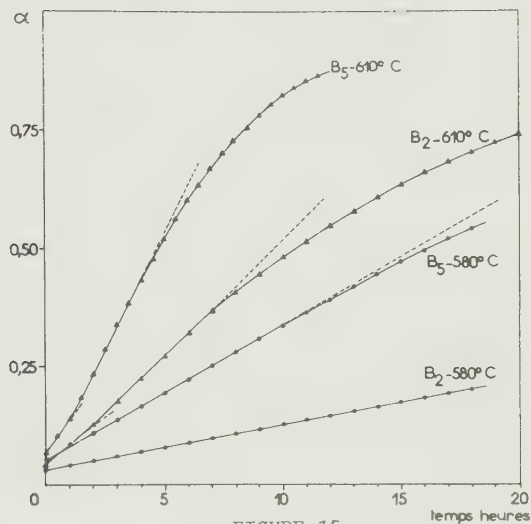


FIGURE 15

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps

Influence de la composition.

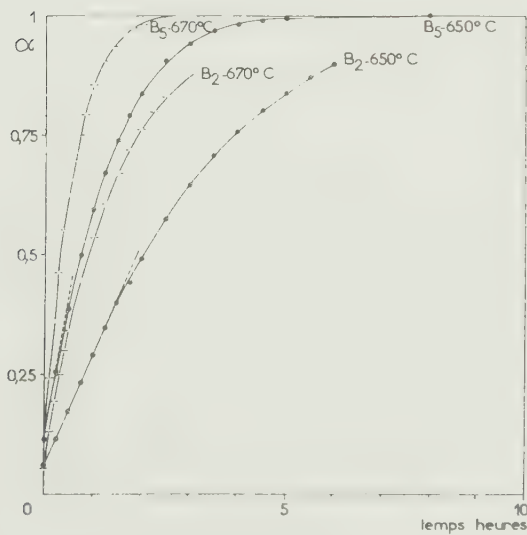


FIGURE 16

Courbes du degré d'avancement en fonction du temps

Influence de la composition

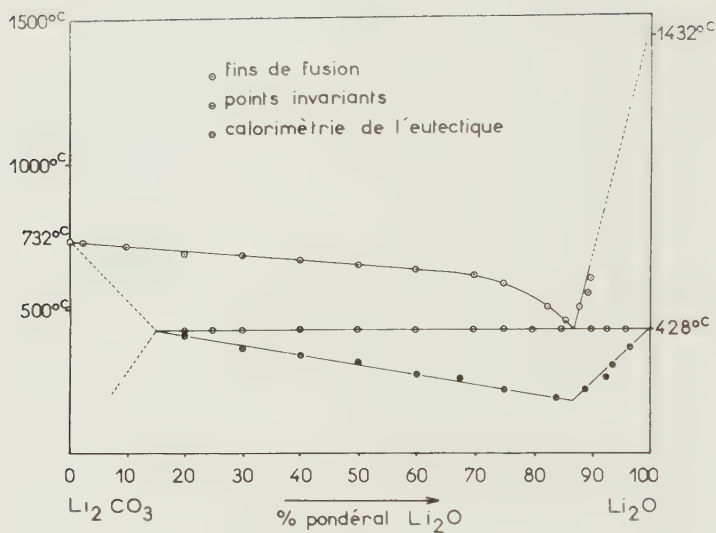


FIGURE 17

Diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ sous anhydride carbonique

(d'après Papin, Michaud et Bouaziz)

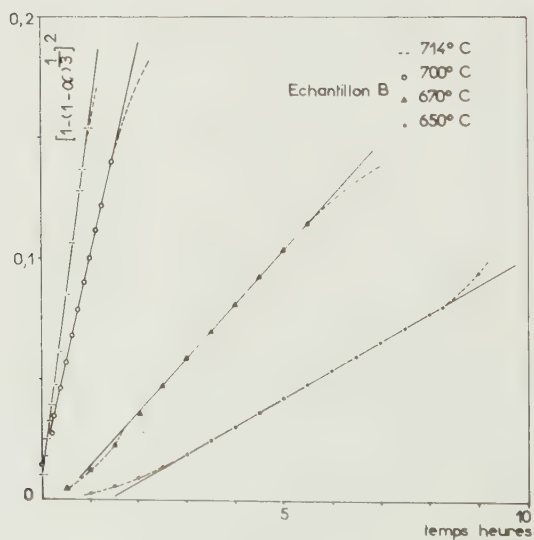


FIGURE 18

Loi de Jander - Courbes transformées

Echantillon B

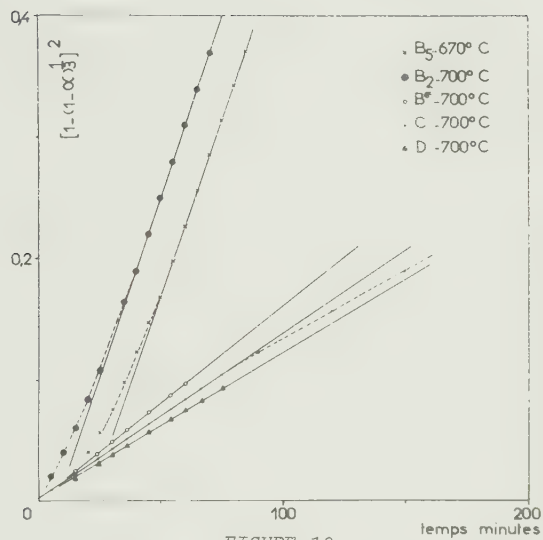


FIGURE 19

Loi de Jander - Courbes transformées

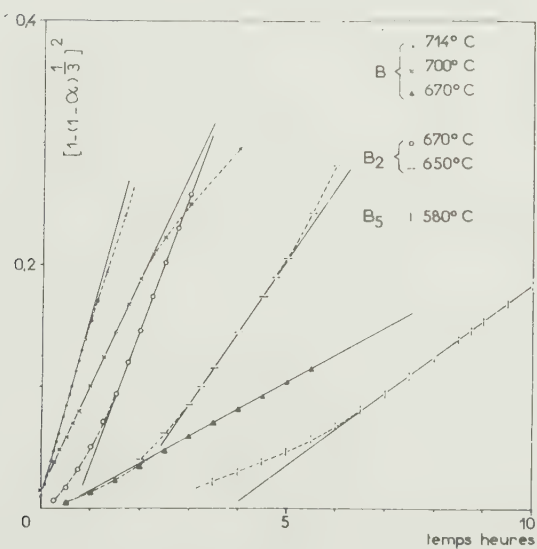


FIGURE 20

Loi de Jander - Courbes transformées

Influence de la composition

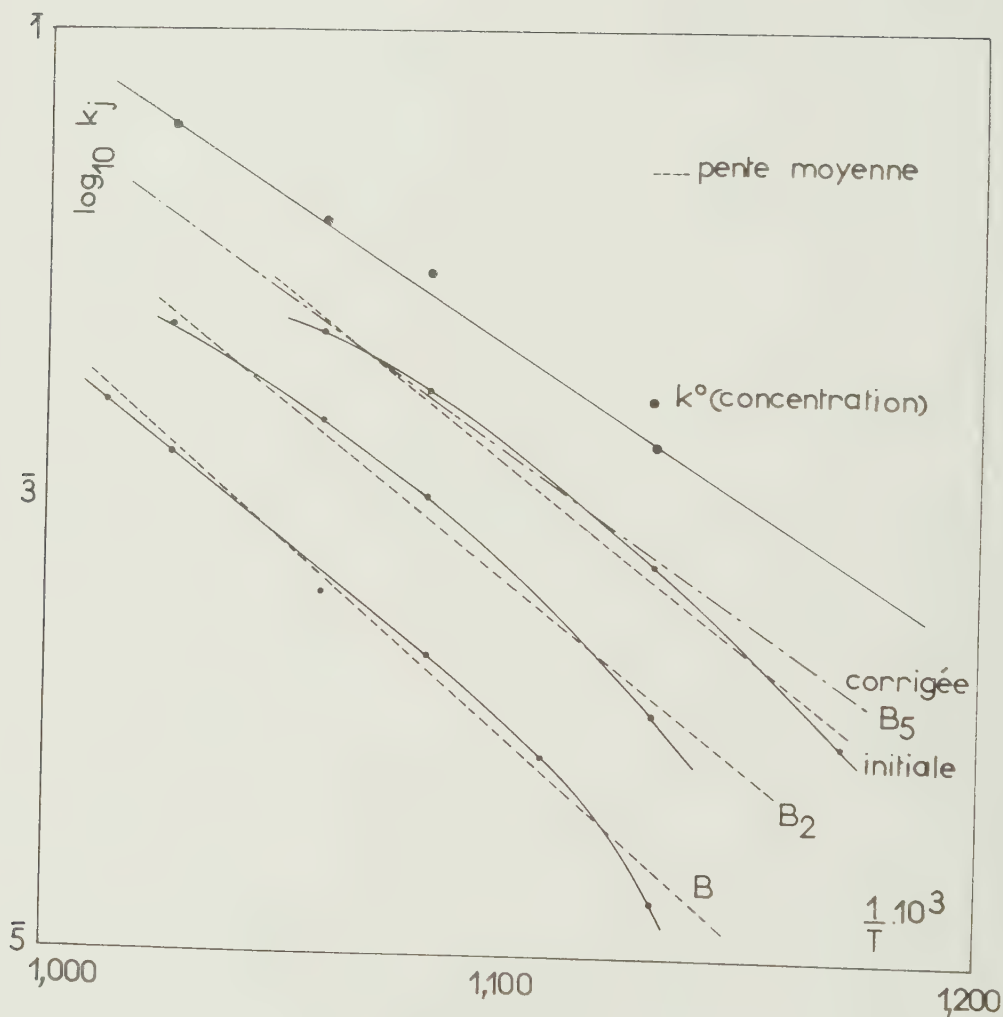


FIGURE 21

Loi de Jander - Représentation d'Arrhénius pour le cas de la composition variable.

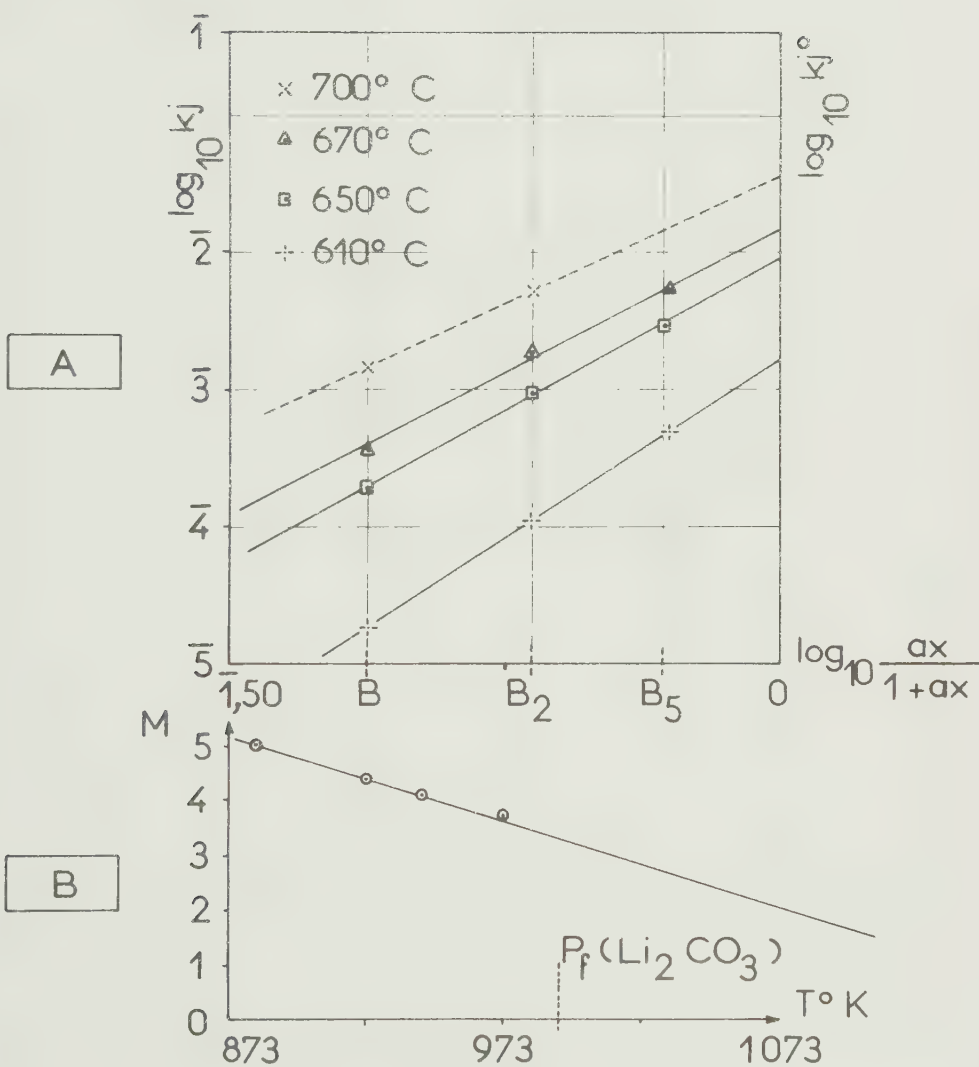


FIGURE 22

Loi de Jander - Application de la théorie de Komatsu

Influence de la composition

A - Détermination graphique de la constante de vitesse k_j^0

B - Variations du coefficient m en fonction de la température

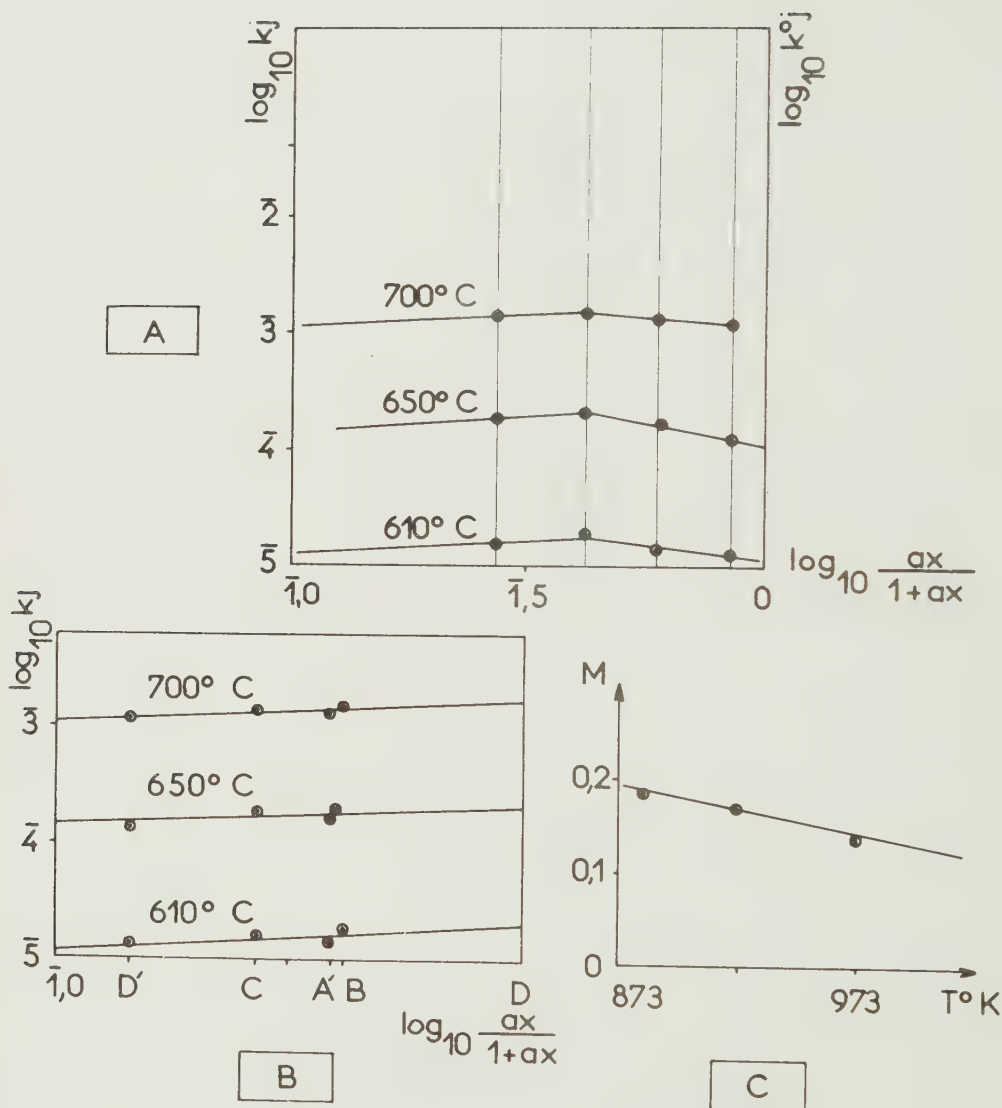


FIGURE 23

Loi de Jander - Application de la théorie de Komatsu

Influence de la granulométrie

A - Détermination graphique de la constante de vitesse k_j^0

B - Détermination du coefficient m

C - Variations du coefficient m en fonction de la température

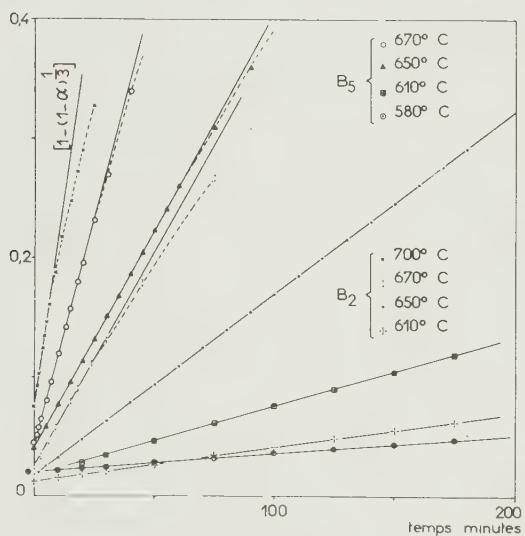


FIGURE 24

Loi de décomposition interfaciale - Courbes transformées
Influence de la composition

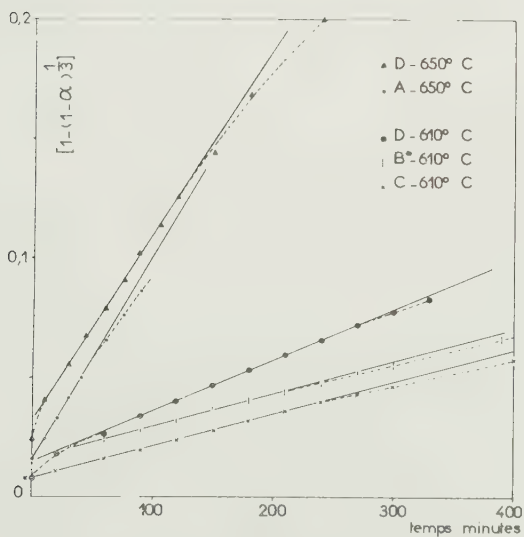


FIGURE 25

Loi de décomposition interfaciale - Courbes transformées
Influence de la granulométrie et de la compression.

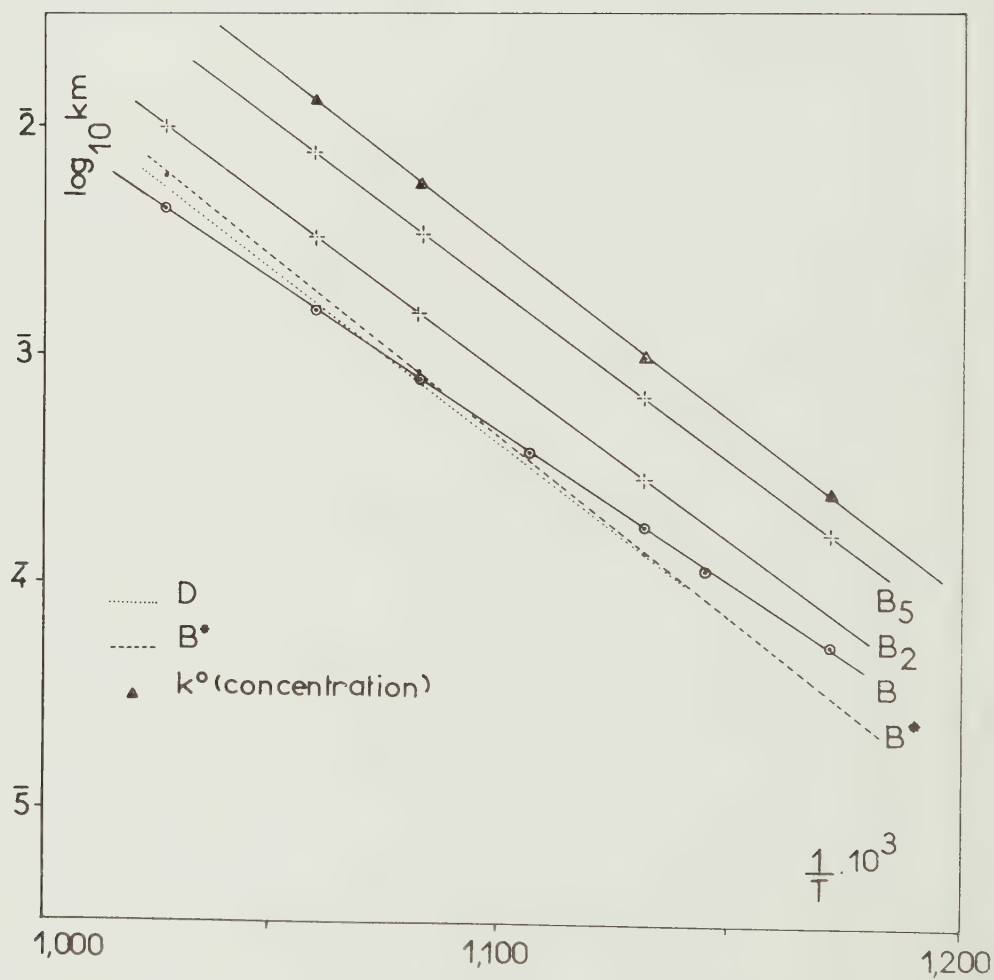


FIGURE 26

Loi de décomposition interfaciale -- Représentation d'Arrhénius

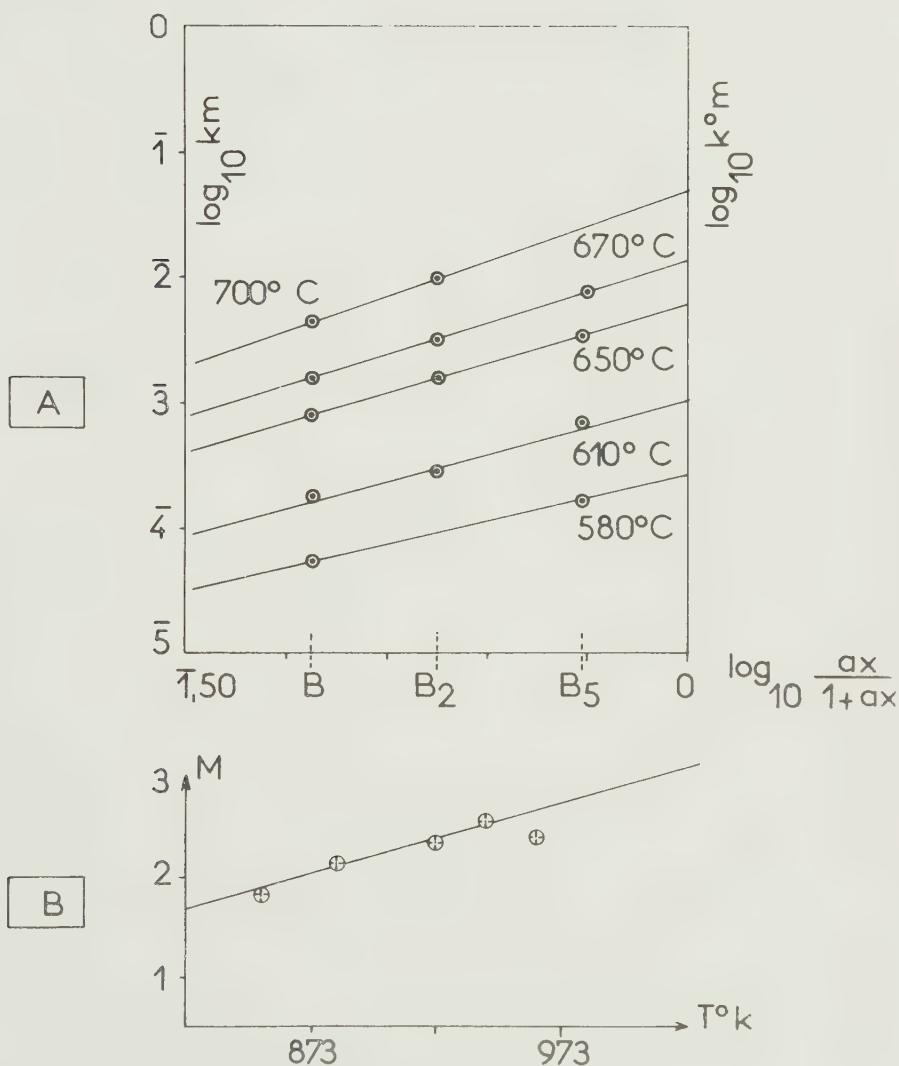


FIGURE 27

Loi de décomposition interfaciale - Application de la théorie de Komatsu

Influence de la composition

A - Détermination de la constante de vitesse k_M^0

B - Variations du coefficient m en fonction de la température.

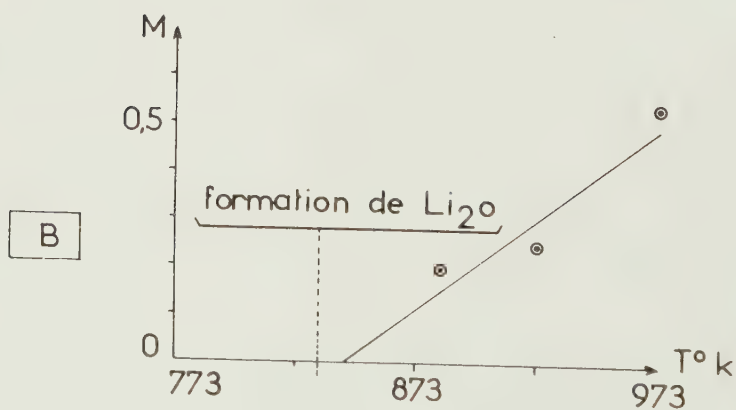
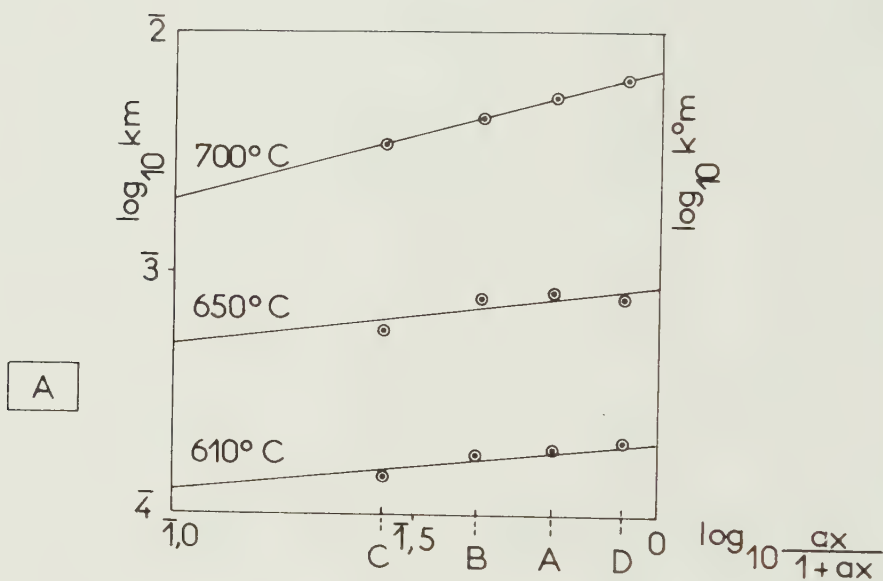


FIGURE 28

Loi de décomposition interfaciale - Application de la théorie de Komatsu
Influence de la granulométrie

A - Détermination de la constante de vitesse k_M^0

B - Variations du coefficient m avec la température

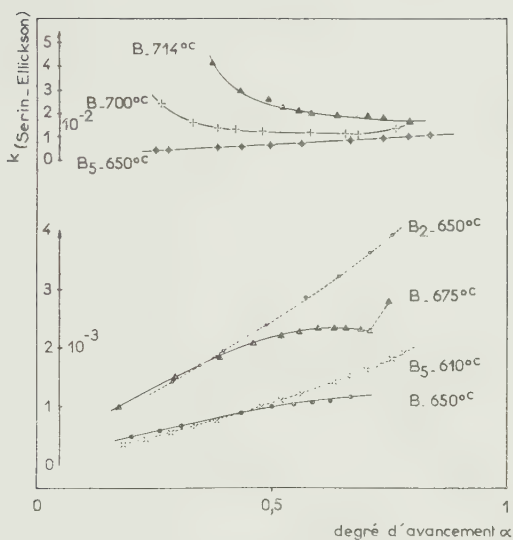


FIGURE 29

Evolution de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement

Loi de SERIN-ELICKSON

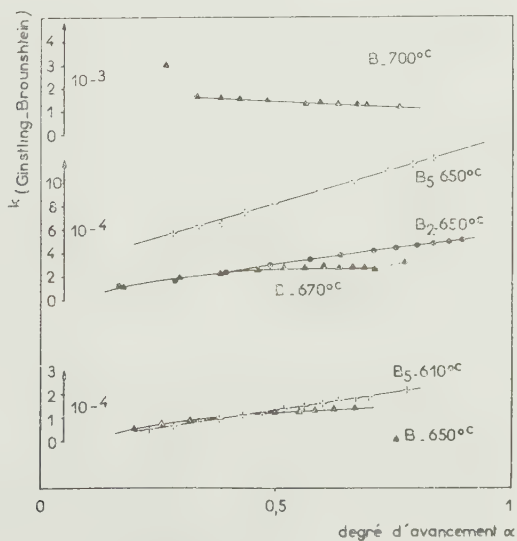


FIGURE 30

Evolution de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement

Loi de GINSTLING-BROUNSHTEIN

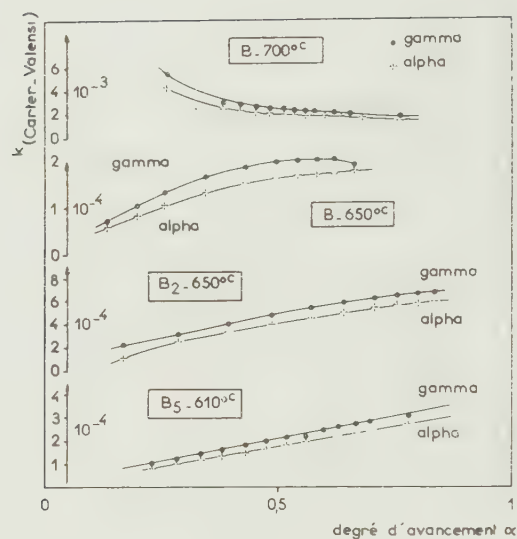


FIGURE 31

Evolution de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement

Loi de VALENSI

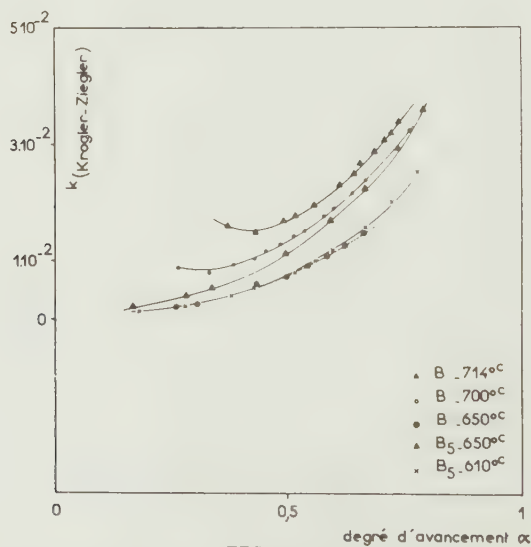
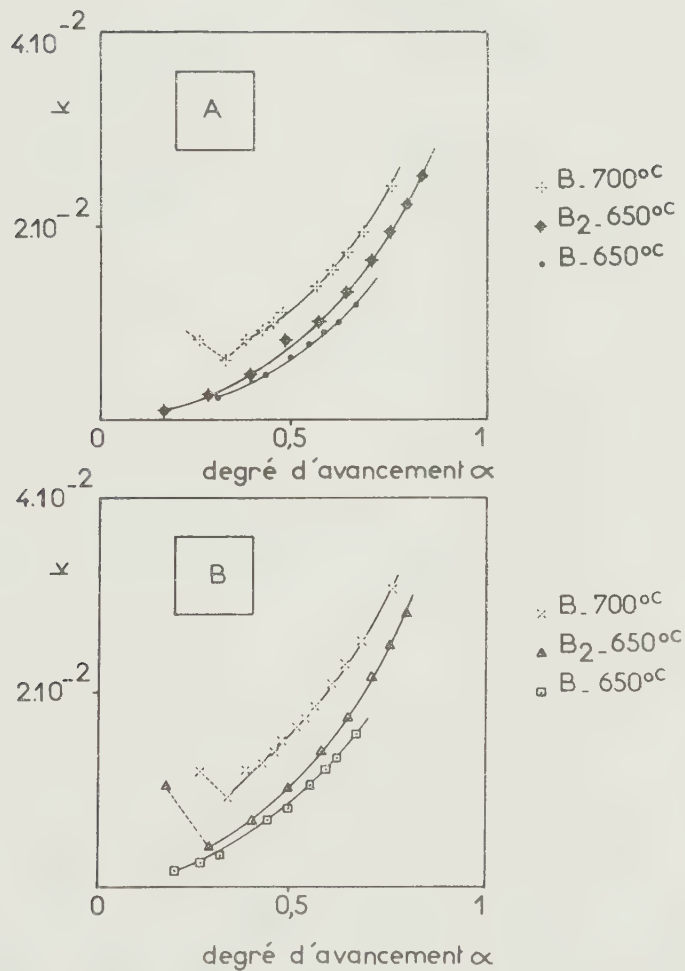


FIGURE 32

Evolution de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement

Loi de KROGLER-ZIEGLER



$$Z = \frac{V(L Al_2 O_3 - \alpha)}{V(Al_2 O_3 - \alpha)}$$

FIGURE 33

Evolution de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement

A - Loi de GINSTLING-BROUNSHTEIN modifiée

B - Loi de VALENSI modifiée

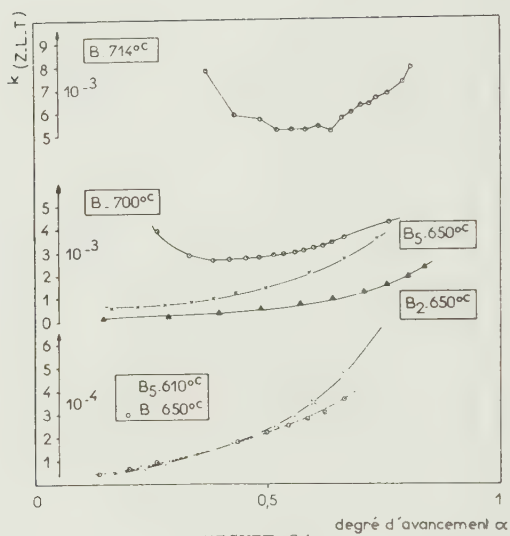


FIGURE 34

Evolution de la constante de vitesse en fonction du degré d'avancement

Loi de ZHURAVLEV-LESOKHIN-TEMPELMAN

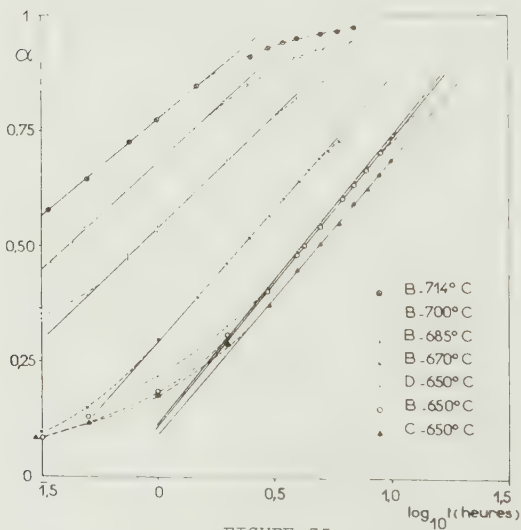


FIGURE 35

Régime logarithmique - Courbes transformées

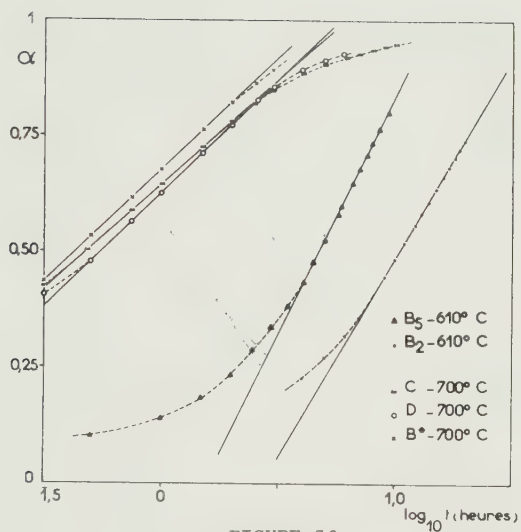


FIGURE 36

Régime logarithmique - Courbes transformées

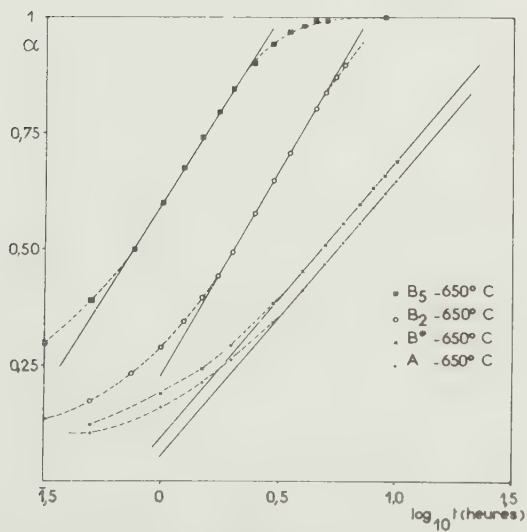


FIGURE 37

Régime logarithmique - Courbes transformées

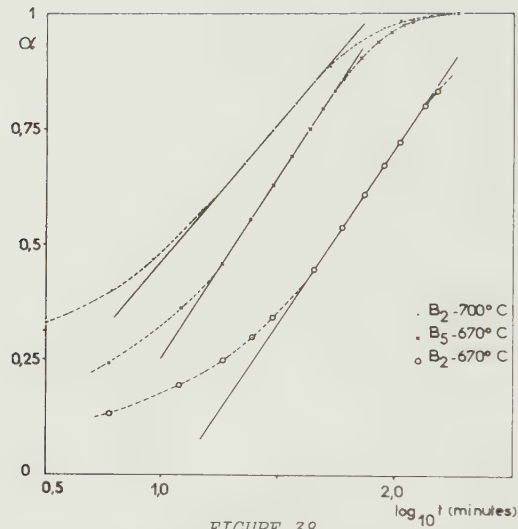


FIGURE 38

Régime logarithmique - Courbes transformées

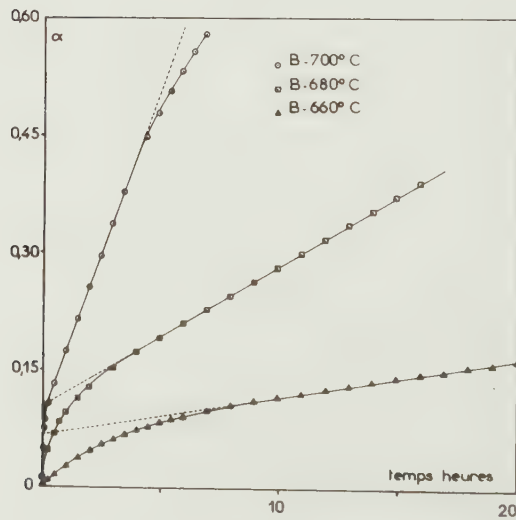


FIGURE 39

Courbes isothermes du degré d'avancement en fonction du temps
sous anhydride carbonique

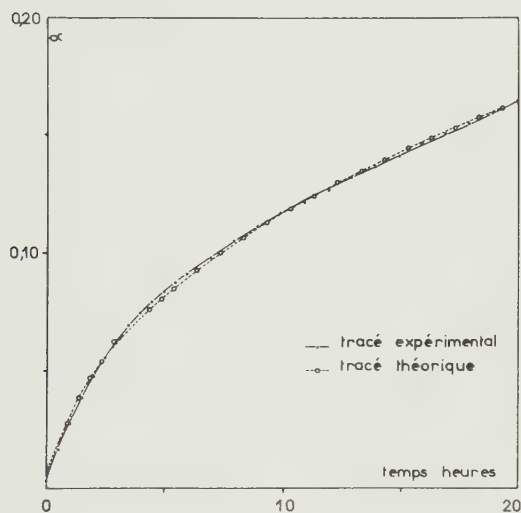


FIGURE 40

Application de la loi de diffusion sphérique de SERIN-ELICKSON
Isotherme 660°C - Echantillon B

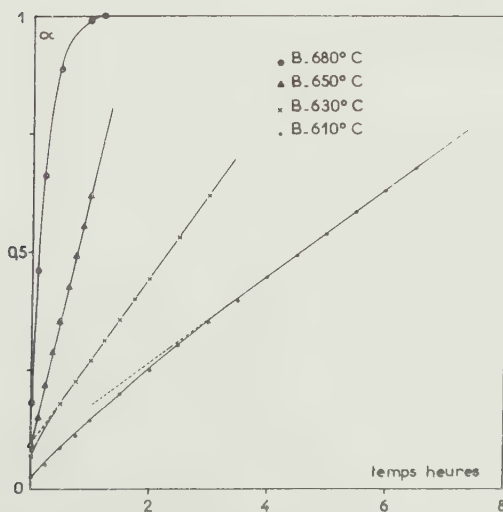


FIGURE 41

Courbes isothermes du degré d'avancement en fonction du temps sous vide

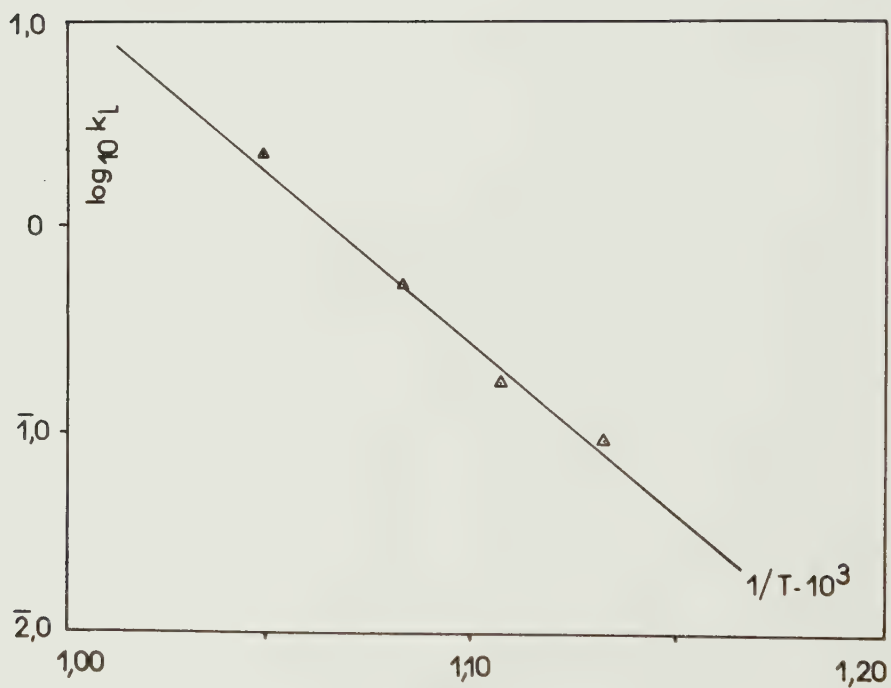


FIGURE 42

Essais isothermes sous vide - Echantillon B
Représentation d'Arrhénius du régime linéaire

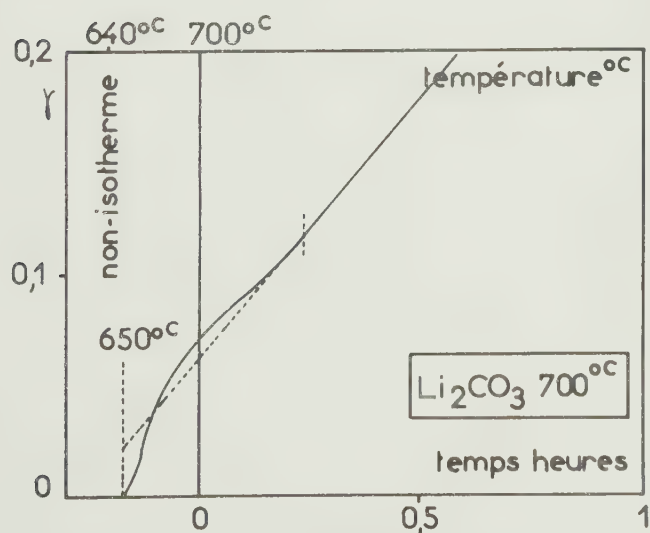
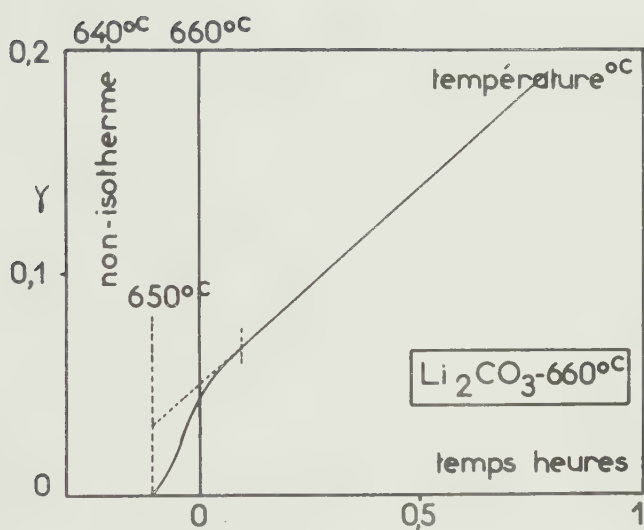


FIGURE 43

Décomposition du carbonate de lithium sous vide

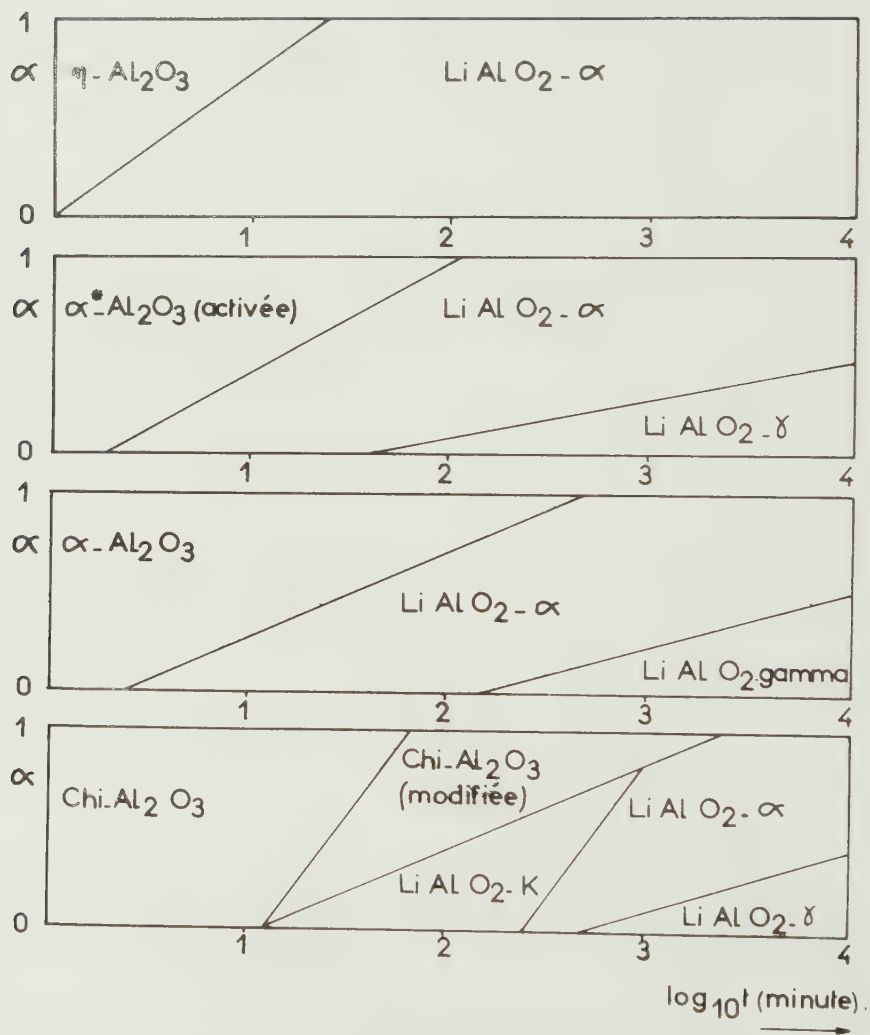


FIGURE 44

Réactivité à 675°C de plusieurs variétés d'alumine avec le carbonate de lithium.

(d'après Torkar, Fritzer et Krishner)

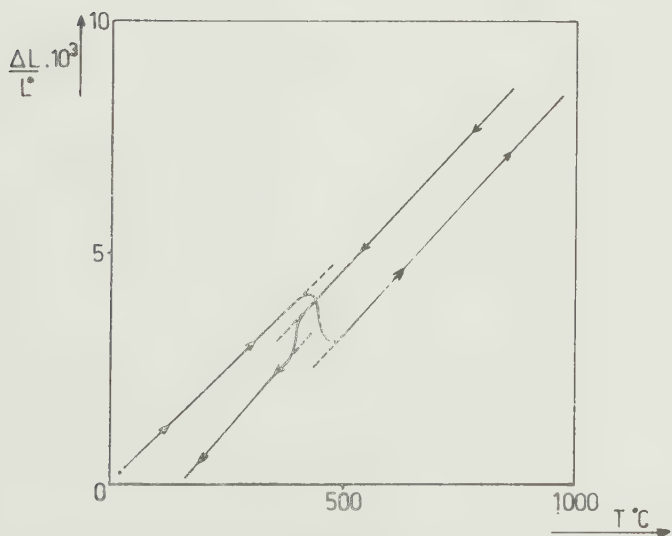
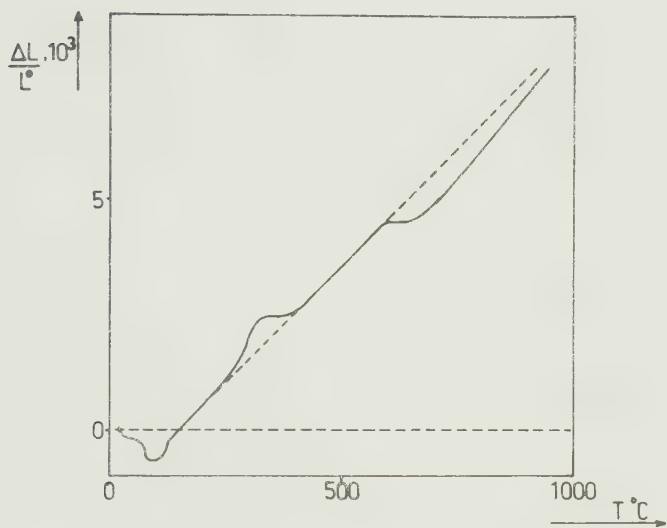


FIGURE 45

Anomalies de dilatation de l'aluminate de lithium gamma industriel

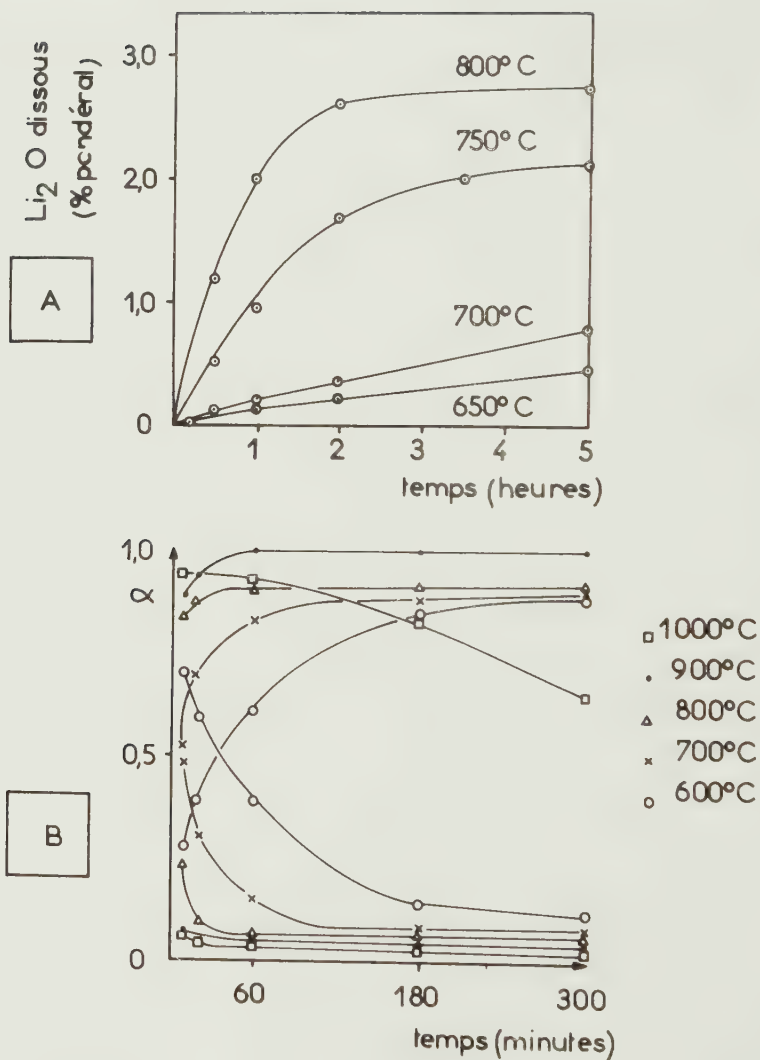


FIGURE 46

A - Cinétique de la dissolution de Li_2O dans NiO (d'après Iida)

B - Vitesse de formation des solutions solides Li_2O - NiO (d'après Savin)

• courbes supérieures : Li_2O combiné

• courbes inférieures : Li_2O libre

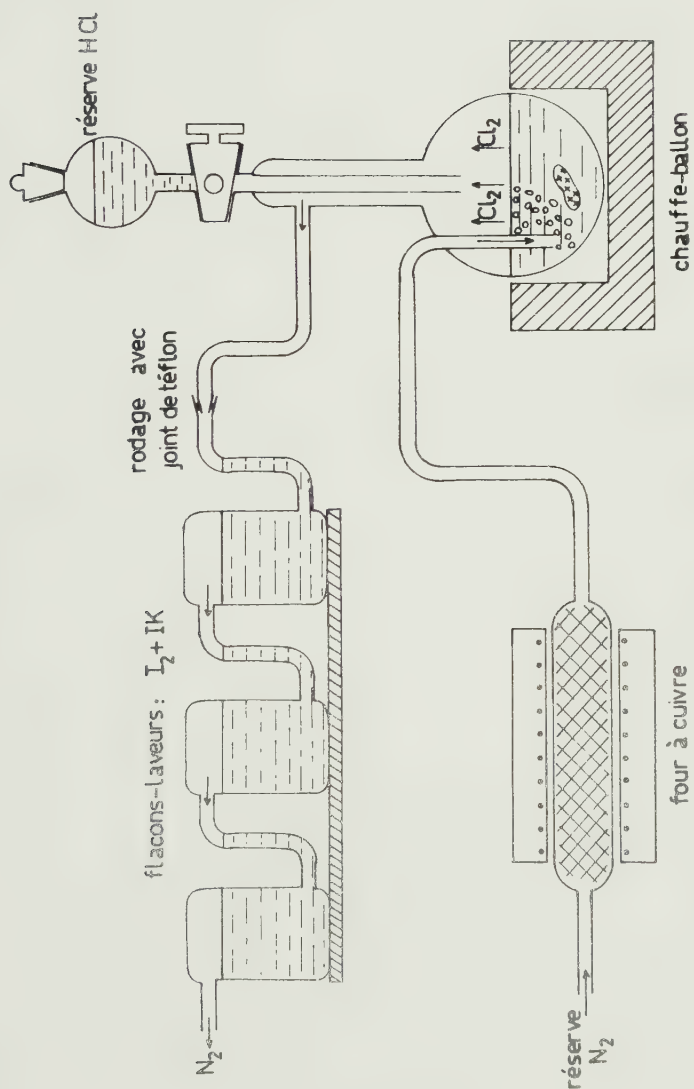


FIGURE 47

Méthode de Rupp et Bunsen : transformation des ions Ni^{3+} en iode.

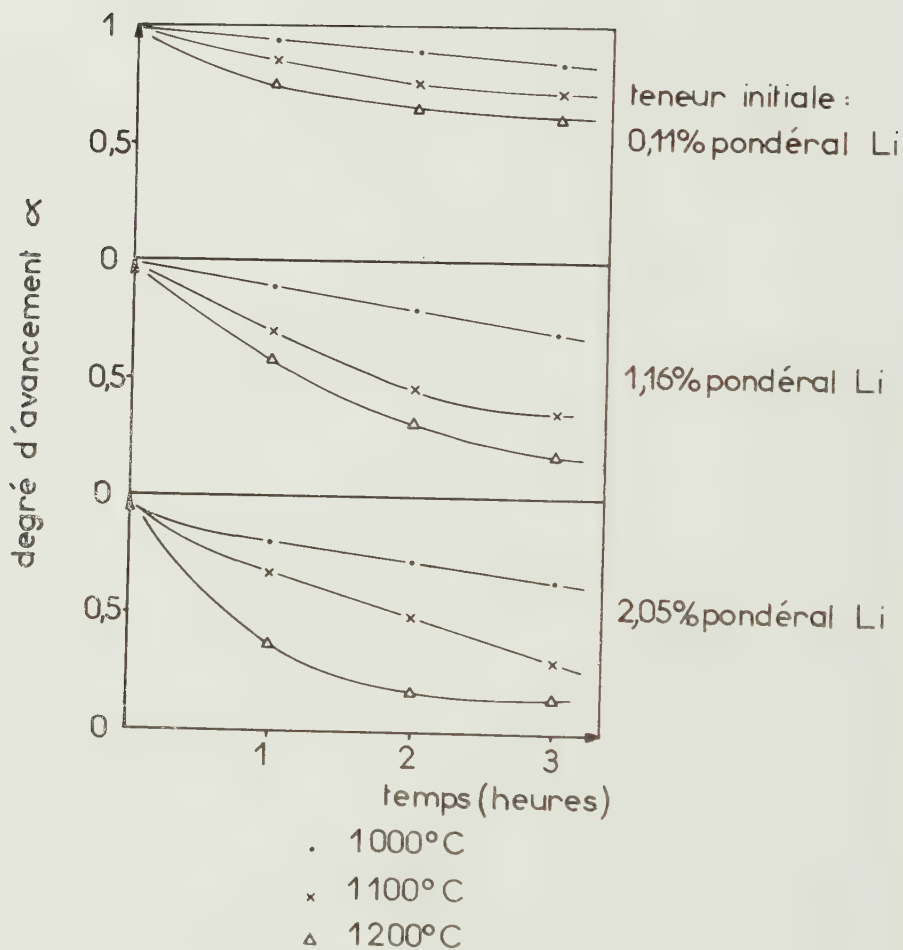


FIGURE 48

Cinétique d'évaporation de Li_2O des solutions solides $\text{Li}_2\text{O} - \text{NiO}$
(d'après Savin)

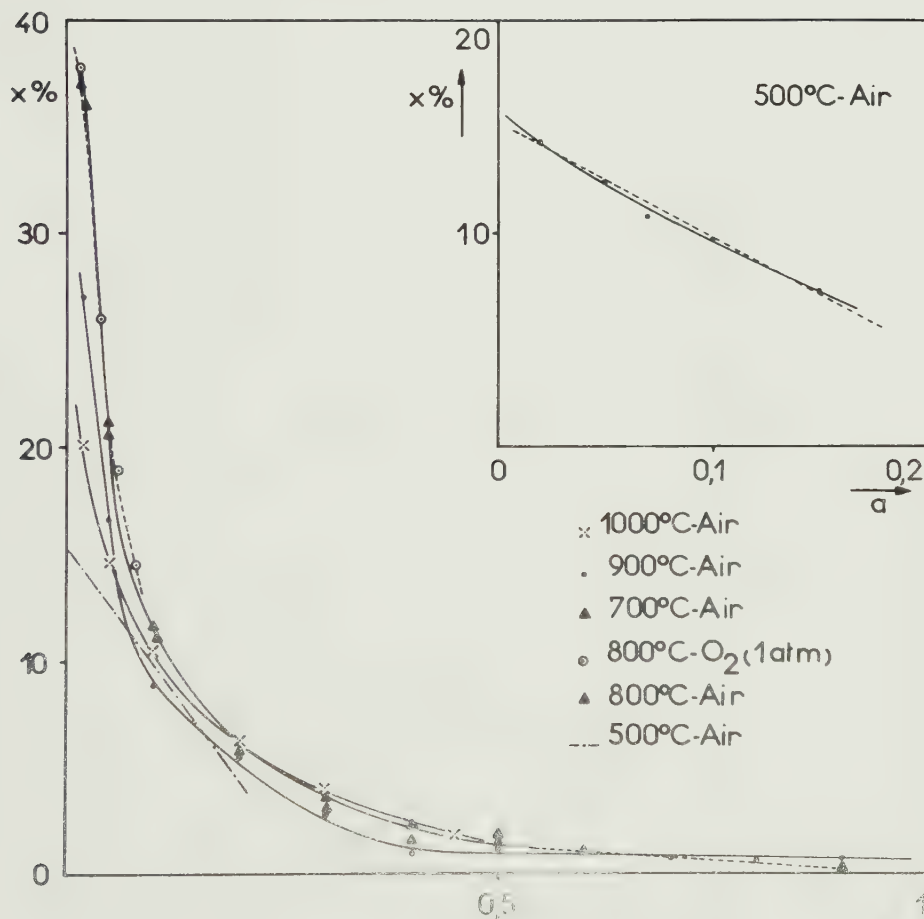


FIGURE 49

*Cinétique de la mise en solution solide des impuretés lithiées
dans l'oxyde de nickel*

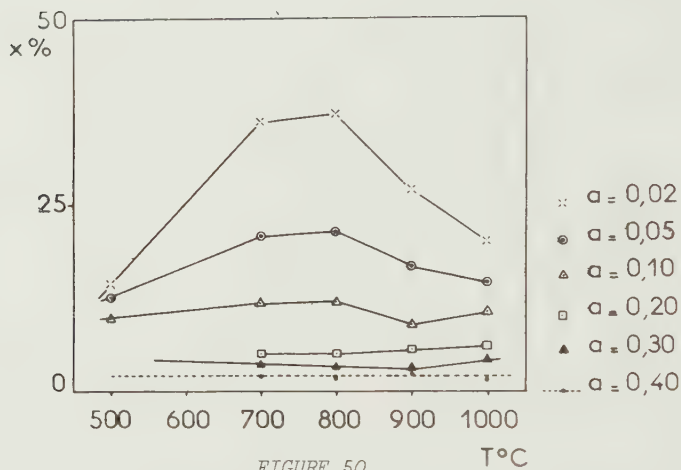


FIGURE 50

Composition des solutions solides en fonction de la température.

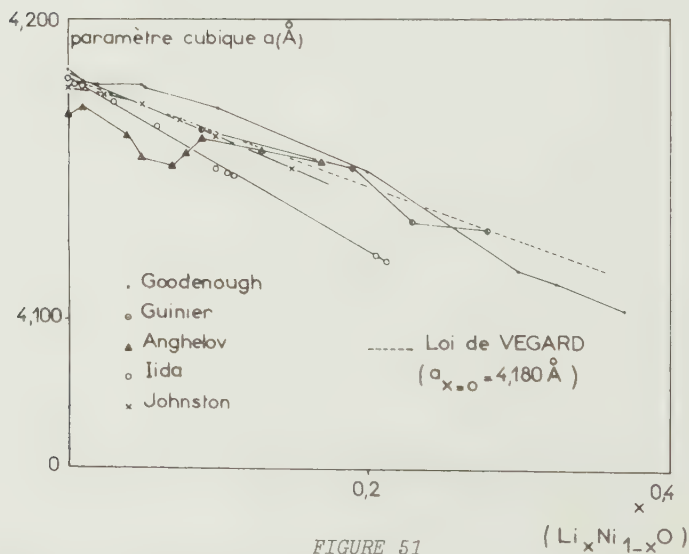


FIGURE 51

Variation du paramètre cubique des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ en fonction de leur composition.

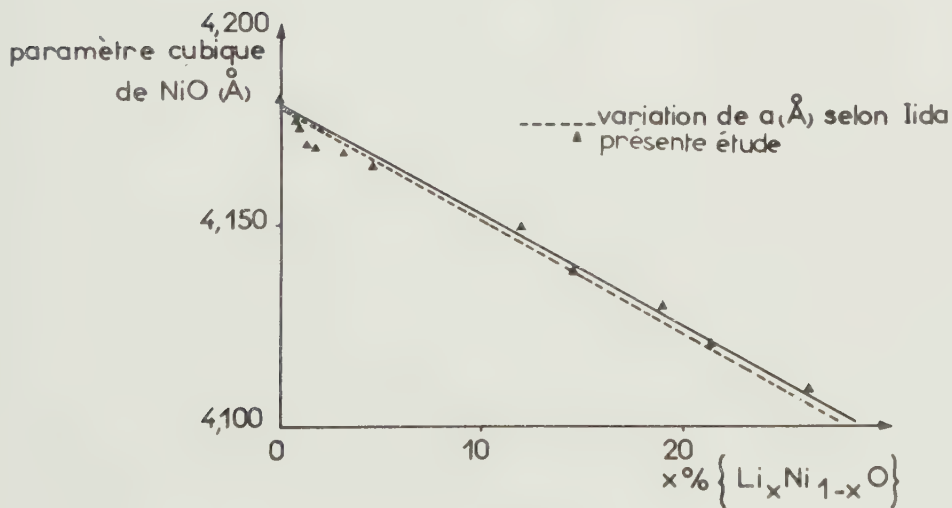
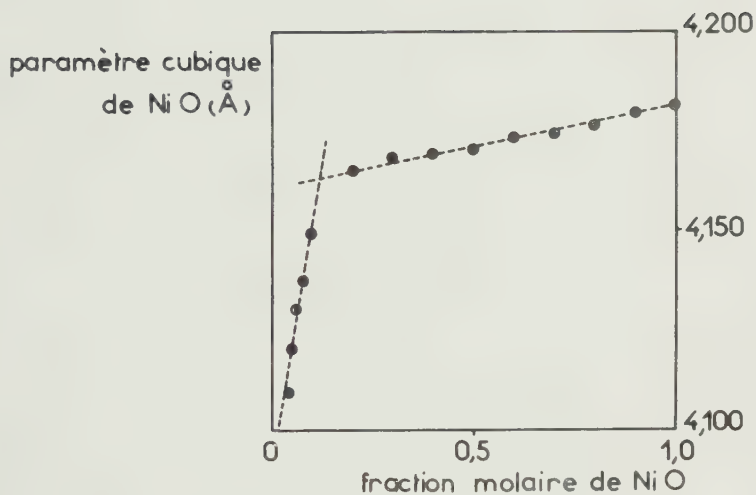


FIGURE 52

Variation du paramètre cubique des solutions solides (impuretés lithiées - NiO)

A - en fonction de la fraction molaire initiale d'oxyde de nickel

B - " de la teneur en lithium

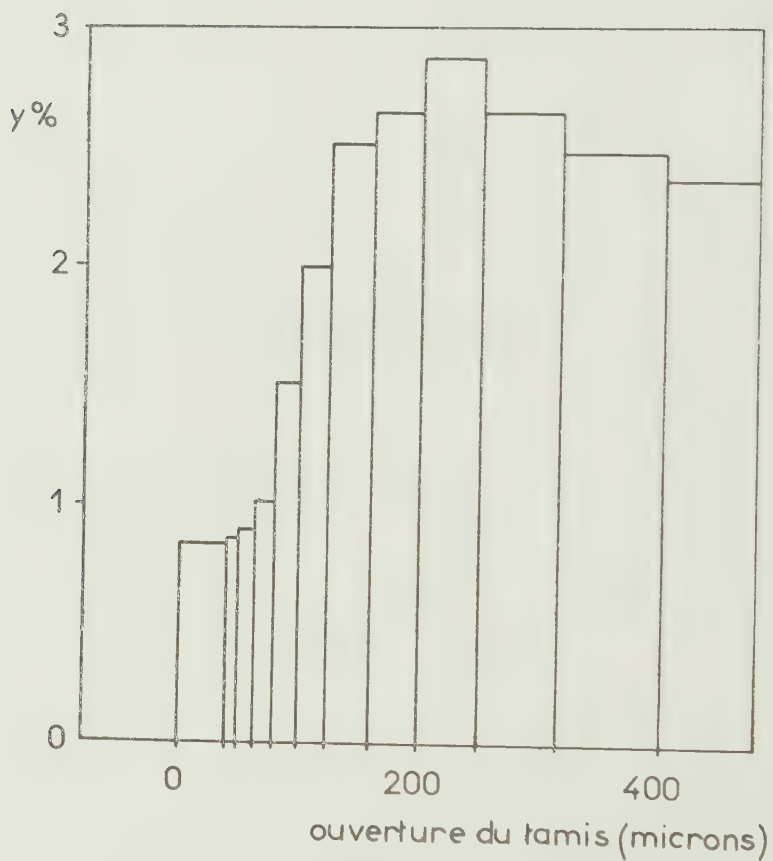


FIGURE 53

Concentration des impuretés lithiées en fonction du diamètre
moyen des grains d'aluminate de lithium gamma industriel

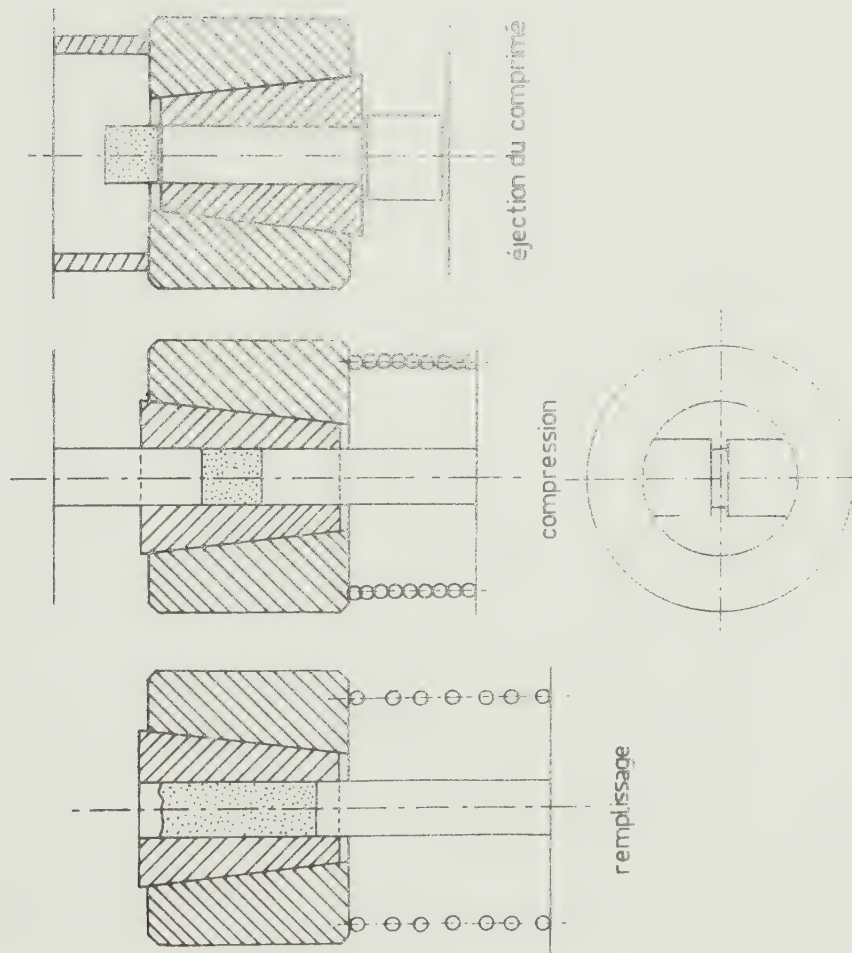


FIGURE 54

Schéma d'utilisation de la matrice de compression

Echantillon D

- éprouvette de 65mm
- vitesse de chauffe 300°C/heure
- atmosphère : air

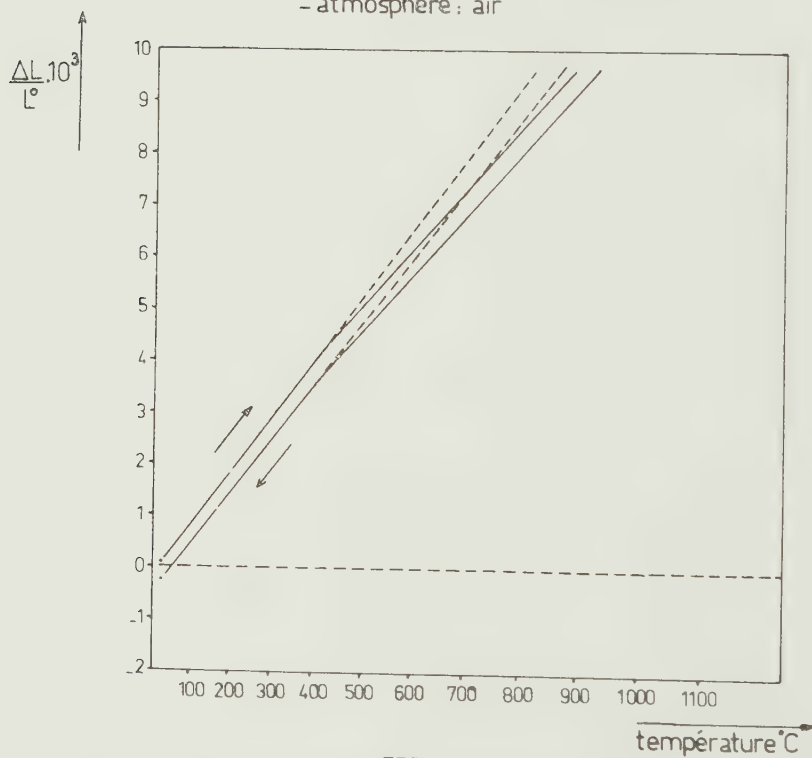


FIGURE 55

Dilatation thermique réversible de l'aluminate de lithium $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$

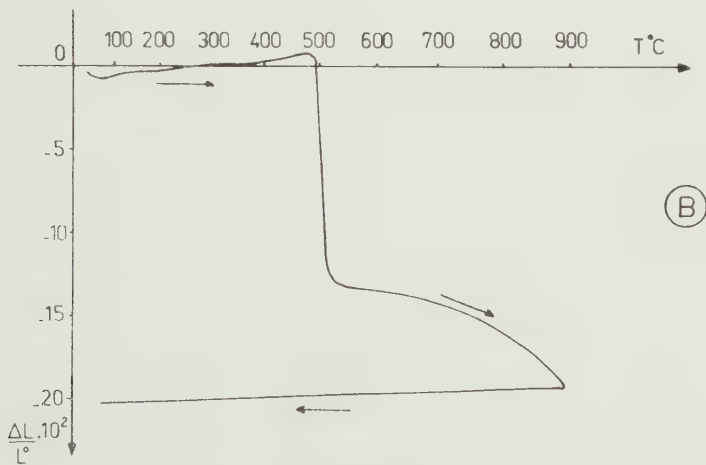
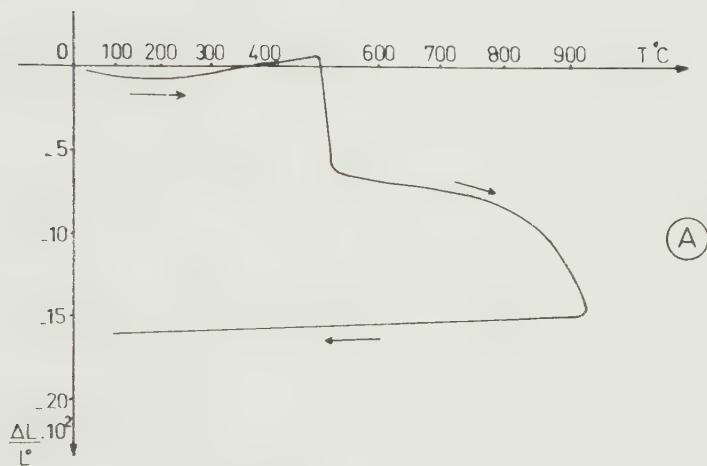


FIGURE 56

première fusion d'un mélange électrolytique : LiAlO_2 - γ /eutectique binaire

A - LiAlO_2 - γ : $\phi < 40\mu$

B - LiAlO_2 - γ : $60\mu < \phi < 80$

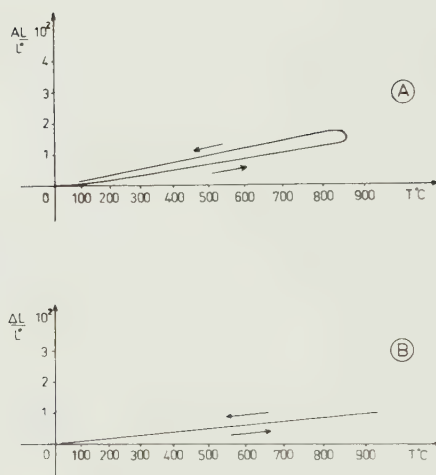


FIGURE 57

Cycles thermiques

A - pâte électrolytique

B - $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ pur

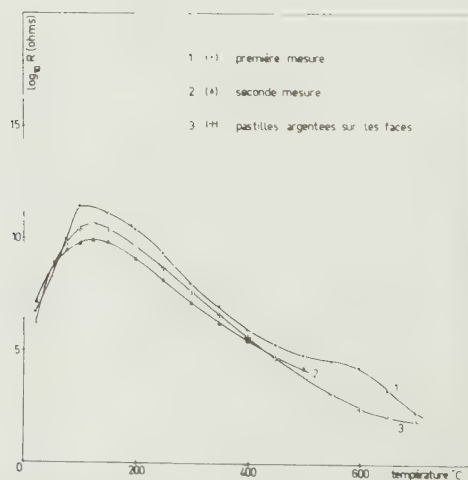


FIGURE 58

Résistance électrique d'une éprouvette de $\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$ en fonction de la température

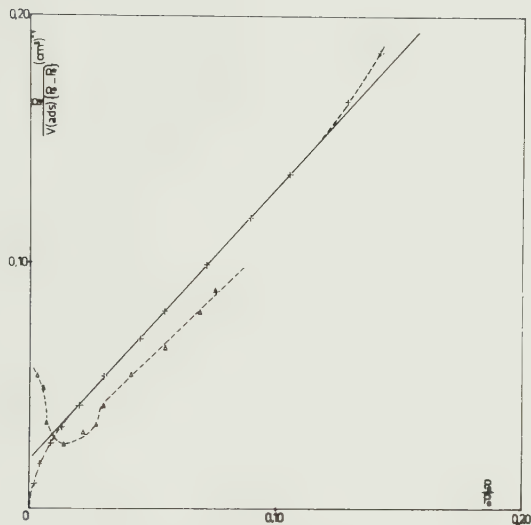


FIGURE 59

Influence de la qualité de la préparation sur la forme de la courbe B.E.T.

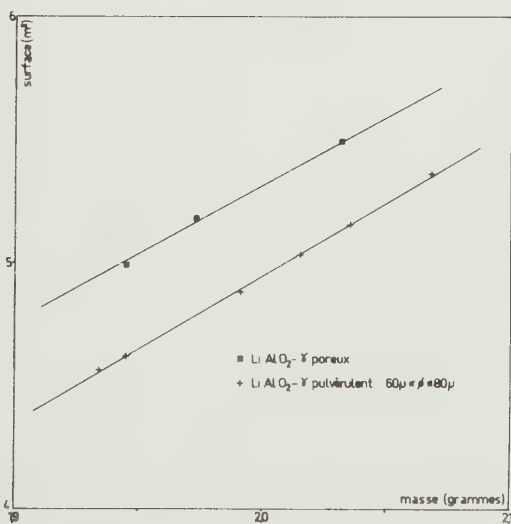


FIGURE 60

Précision de la détermination de la surface spécifique

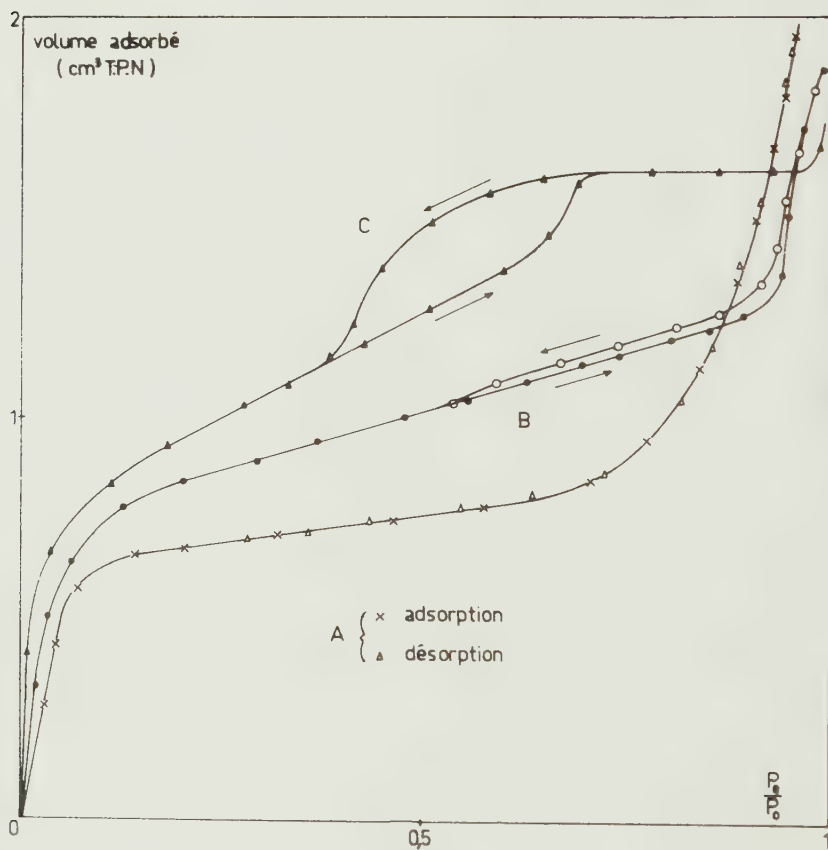


FIGURE 61

Isothermes adsorption - désorption

RESULTATS NUMERIQUES

TABLEAU I

Dépouillement des diagrammes de diffraction X des aluminates de lithium et d'argent

LiAlO ₂ -γ			AgAlO ₂ -β (présente étude)			AgAlO ₂ -β (d'après Thilo & Gessner)		
h k l	d(A)	Intensité	raie n°	d(A)	int.	d(A)	int.	
101	4.006	T F				4.57	(?)	
110	3.671	f	1	4.35	F	4.19	F	
111	3.170	m	2	3.38	t f	3.30	(?)	
102	2.692	F	3	3.08	(?)	-	-	
200	2.593	F	4	2.96 ₅	f	2.92	f	
201	2.390	t f	5	2.73 ₅	F	-	-	
211	2.174	f	6	2.70 ₅	F	2.68	F	
103	1.938	t f	7	2.59 ₂	T F	2.56	T F	
212	1.864	m	8	2.54 ₅	f	-	-	
220	1.830	m	9	2.43 ₇	f	2.40	f	
113	1.819	f	10	2.29 ₂	m	2.26	m	
301	1.665	t f	11	2.14 ₆	m	2.13	m	
310	1.638	f	12	1.991	f	1.97	t f	
203	1.629	t f	13	1.915	f	1.89	f	
311	1.583	f	14	1.848	t f	1.84	t f	
004	1.570	f	15	1.749	f	1.74	f	
213	1.551	t f	16	1.678	f	1.67	m	
302	1.511	F	17	1.609	f	1.60	m	
			18	1.554	t f	-	-	
			19	1.531	m	1.53	T F	
			20	1.497	t f	-	-	
			21	1.467	f	1.466	F	
			22	1.417	t f	1.414	t f	

TABLEAU II

Variation du degré d'avancement initial isotherme α° .

t °C	B	B*	A	C	D	B ₂	B ₅
580	0,020					0,033	0,060
600	0,030						
610	0,060	0,024	0,029	0,024	0,028	0,043	0,064
630	0,095						
650	0,070	0,050	0,044	0,045	0,070	0,060	0,115
670	0,100					0,055	0,120
685	0,170						
700	0,210	0,180	0,175	0,180	0,185	0,205	
714	0,270						

TABLEAU III

(* la constante de vitesse k_j est exprimée en $\{1 - (1 - \alpha)^{-1} \delta_j\}$ /minute.

ECHANTILLON B

t °C	610	630	650	670	700	714
T °K	883	903	923	943	973	987
1/T.10 ³	1,132	1,107	1,083	1,060	1,027	1,013
k_j	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$7,38 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$3,73 \cdot 10^{-4}$	$1,475 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$
$\log_{10} k_j$	$\bar{5},25527$	$\bar{5},86806$	$\bar{4},29226$	$\bar{4},57171$	$\bar{3},16879$	$\bar{3},38739$

Influence de la granulométrie et de la compression

Echantillon	t°C	610	650	700
	T°K	883	923	973
	1/T.10 ³	1,132	1,083	1,027
A	k _j	1,43.10 ⁻⁵	1,66.10 ⁻⁴	1,32.10 ⁻³
	log ₁₀ k _j	5,15534	4,22011	3,12057
B*	k _j	1,76.10 ⁻⁵	1,93.10 ⁻⁴	1,59.10 ⁻³
	log ₁₀ k _j	5,24551	4,28556	3,20140
C	k _j	1,52.10 ⁻⁵	1,86.10 ⁻⁴	1,364.10 ⁻³
	log ₁₀ k _j	5,18184	4,26951	3,13481
D	k _j	1,40.10 ⁻⁵	1,35.10 ⁻⁴	1,186.10 ⁻³
	log ₁₀ k _j	5,14613	4,13033	3,07408

Influence de la composition

Echantillon	t°C	580	610	650	670	700
	T°K	853	883	923	943	973
	(1/T).10 ³	1,172	1,132	1,083	1,060	1,027
B2	k _j		1,15.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻³	1,86.10 ⁻³	5,36.10 ⁻³
	log ₁₀ k _j		4,06070	3,00000	3,26951	3,72916
B5	k _j	8,50.10 ⁻⁵	5,00.10 ⁻⁴	2,82.10 ⁻³	5,00.10 ⁻³	
	log ₁₀ k _j	5,92942	4,69897	3,45025	3,69897	

Modèle de Komatsu - Influence de la composition

Echantillon	ax	ax/l + ax	$\log_{10}(ax/l + ax)$
B	0,733	0,423	$\bar{1},62634$
B2	1,465	0,594	$\bar{1},77379$
B5	3,662	0,785	$\bar{1},89487$

$$\psi(Li_2CO_3) = 2,11 \quad \psi(Al_2O_3) = 3,97 \quad r_m(Al_2O_3) = 0,072 \text{ mm}$$

$$r_m(Li_2CO_3) = 0,072 \text{ mm}$$

t°C	$\log_{10} k_j^\circ$	k_j°	m
610	$\bar{3},220$	$1,660 \cdot 10^{-3}$	5,00
650	$\bar{3},960$	$9,120 \cdot 10^{-3}$	4,40
670	$\bar{2},180$	$1,514 \cdot 10^{-2}$	4,10
700	$\bar{2},580$	$3,802 \cdot 10^{-2}$	3,75

Modèle de Komatsu - Influence de la granulométrie et
de la compression

Echantillon	$r_m(Al_2CO_3)$	ax	ax/l + ax	$\log_{10}(ax/l + ax)$
A	56 microns	1,557	0,609	$\bar{1},78462$
B et B*	72 microns	0,733	0,423	$\bar{1},62634$
C	90 microns	0,375	0,273	$\bar{1},43616$
D	36 microns	5,860	0,854	$\bar{1},93146$

t°C	$\log_{10} k_j^\circ$	k_j°	m
610	$\bar{5},320$	$2,089 \cdot 10^{-5}$	0,185
650	$\bar{4},310$	$2,042 \cdot 10^{-4}$	0,170
700	$\bar{3},220$	$1,660 \cdot 10^{-3}$	0,140

TABLEAU IV

* (la constante de vitesse est exprimée en $\{(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) / \text{minute}\}$)

ECHANTILLON B

t°C	580	600	610	630	650	670	700
T°K	853	873	883	903	923	943	973
1/T.10 ³	1,172	1,145	1,132	1,107	1,083	1,060	1,027
log ₁₀ k _M	5,72997	4,06070	4,25042	4,57403	4,90309	3,20003	3,65031
k _M	5,37.10 ⁻⁵	1,15.10 ⁻⁴	1,78.10 ⁻⁴	3,75.10 ⁻⁴	8,00.10 ⁻⁴	1,585.10 ⁻³	4,470.10 ⁻³

Influence de la granulométrie et de la compression

ECHANTILLON A

ECHANTILLON B*

t°C	610	650	700	t°C	610	650	700
k _M	1,86.10 ⁻⁴	8,32.10 ⁻⁴	5,37.10 ⁻³	k _M	1,36.10 ⁻⁴	8,50.10 ⁻⁴	6,20.10 ⁻³
log ₁₀ k _M	4,26951	4,92012	3,72997	log ₁₀ k _M	4,13354	4,92942	3,79239

ECHANTILLON C

ECHANTILLON D

t°C	610	650	700	t°C	610	650	700
k _M	1,44.10 ⁻⁴	6,17.10 ⁻⁴	3,44.10 ⁻³	k _M	2,06.10 ⁻⁴	7,80.10 ⁻⁴	6,30.10 ⁻³
log ₁₀ k _M	4,15836	4,79029	3,53656	log ₁₀ k _M	4,31387	4,89209	3,79934

Influence de la composition

	t °C	580	610	650	670	700
	t °K	883	883	923	943	973
	1/T.10 ³	1,172	1,132	1,083	1,060	1,027
B2	k _M		2,89.10 ⁻⁴	1,56.10 ⁻³	3,30.10 ⁻³	1,015.10 ⁻²
	log ₁₀ k _M		̄4,46090	̄3,19312	̄3,51851	̄2,00647
B5	k _M	1,66.10 ⁻⁴	6,66.10 ⁻⁴	3,45.10 ⁻³	7,79.10 ⁻³	
	log ₁₀ k _M	̄4,22011	̄4,82347	̄3,53782	̄3,89154	

Modèle de Komatsu - Influence de la composition

t °C	580	610	650	670	700
T °K	853	893	923	943	973
1/T.10 ³	1,172	1,192	1,083	1,060	1,027
log ₁₀ k [°] _M	̄4,410	̄3,000	̄3,755	̄2,130	̄2,545
m	+ 1,82	+ 2,13	+ 2,35	+ 2,56	+ 2,39

Modèle de Komatsu - Influence de la granulométrie et de la compression

t °C	610	650	700
T °K	883	923	973
1/T.10 ³	1,132	1,083	1,027
log ₁₀ k [°] _M	̄3,840	̄4,950	̄4,300
m	0,20	0,25	0,54

TABLEAU V

Le régime logarithmique

ECHANTILLON B

t°C	650	670	685	700	714
A($\alpha/\log_{10}$)	0,611	0,570	0,485	0,460	0,420

Influence de la granulométrie et de la compression

ECHANTILLON A

t°C	650	700
A	0,588	0,472

ECHANTILLON B*

t°C	650	700
A	0,596	0,480

ECHANTILLON C

t°C	650	700
A	0,589	0,460

ECHANTILLON D

t°C	650	700
A	0,610	0,488

Influence de la composition

<u>ECHANTILLON B2</u>					<u>ECHANTILLON B5</u>			
t°C	610	650	670	700	610	650	670	700
A($\alpha/\log_{10}$)	0,865	0,875	0,754	0,496	1,026	0,805	0,781	0,250

TABLEAU VI

Loi de Serin-Ellickson

-

Isotherme 660°C k_{S-E} moyen : $1,296 \cdot 10^{-4}$ (heure⁻¹)

α expérimental	α calculé	$\Delta\alpha / \alpha$ %
0,0260	0,0273	5,0
0,0365	0,0384	5,2
0,0455	0,0469	3,1
0,0540	0,0540	0,0
0,0620	0,0623	0,5
0,0680	0,0660	2,9
0,0740	0,0712	3,7
0,0780	0,0760	2,5
0,0825	0,0805	2,4
0,0865	0,0847	2,1
0,0935	0,0926	0,9
0,1005	0,1000	0,5
0,1070	0,1065	1,4
0,1430	0,1443	0,9
0,1620	0,1616	0,3

TABLEAU VII

Analyse chimique des différents lots de fabrication

Origine	$\frac{\text{alumine combinée}}{\text{alumine totale}}$ %	$\frac{\text{alumine libre}}{\text{alumine totale}}$ %
fabr. pers. n° 1	99,4	0,4
" " n° 2	99,7	0,1
" " n° 3	99,7	0,2
G. D. F. n° 1	99,1	0,6
G. D. F. n° 2	99,2	0,6

TABLEAU VIII

Paramètres de la mise en solution solide des impuretés lithiées

LOT n° 1

 a : concentration initiale d'oxyde de nickel actif dans le mélange (moles %) $k = \text{Ni}^{3+}/\text{Ni total}$ (moles %) x : composition de la solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ y = concentration des impuretés lithiées (en moles %) dans l'aluminat de lithium

Isotherme 500°C - Air

a	k	x	y
2	16,7	14,3	0,34
5	14,2	12,5	0,75
7	12,1	10,8	0,91
10	10,7	9,7	1,19
15	7,80	7,2	1,37
20	5,79	5,47	1,45
30	2,63	2,56	1,12
40	1,70	1,67	1,13
50	1,36	1,34	1,36
60	0,80	0,80	1,20

Isotherme 700°C - Air

a	k	x	y
2	56,3	36,0	1,15
5	26,1	20,7	1,37
10	13,0	11,5	1,45
20	6,50	6,10	1,62
30	3,80	3,70	1,63
40	2,20	2,15	1,47
50	1,40	1,36	1,40
90	0,24	0,24	2,16

Isotherme 800°C - Air

a	k	x	y
2	58,7	37,0	1,20
5	27,2	29,4	1,43
10	13,6	11,9	1,51
20	4,88	4,65	1,22
30	3,24	3,14	1,39
40	1,78	1,75	1,18
50	1,55	1,52	1,55
60	0,84	0,83	1,26
70	0,96	0,95	2,24
80	1,23	1,21	4,92

Isotherme 800°C - Oxygène (1 atms.)

a	k	x	y
2	60,6	37,7	1,23
4	35,1	26,0	1,46
6	23,3	18,9	1,16
8	16,9	14,4	1,15
10	11,9	10,6	1,32
20	4,84	4,61	1,21
30	3,01	2,92	1,29
40	1,77	1,74	1,18

Isotherme 900°C - Air

a	k	x	y
2	37,1	27,0	0,76
5	20,0	16,6	1,05
10	9,70	8,80	1,07
20	5,70	5,40	1,43
30	2,90	2,80	1,25
40	1,96	1,92	1,31
50	1,20	1,18	1,21
70	0,80	0,80	1,89
80	0,65	0,65	2,60
90	0,75	0,75	6,80

Isotherme 1000°C - Air

a	k	x	y
2	24,1	19,5	0,49
5	17,1	14,6	0,90
10	11,6	10,5	1,29
20	7,34	6,84	1,83
30	4,10	3,94	1,76
40	1,82	1,78	1,21
50	1,24	1,22	1,24
90	0,72	0,72	6,50

TABLEAU IX

Paramètres de la mise en solution solide des impuretés lithiées

LOT n°2Isotherme 600°C - Air (*)

a	k	x	y
2	52,6	34,4	1,07
5	27,8	21,7	1,46
10	14,3	12,5	1,59
20	6,08	5,73	1,52
30	3,52	3,40	1,51
40	2,14	2,09	1,43
50	1,51	1,48	1,51
60	0,98	0,97	1,46
70	0,66	0,66	1,54
80	0,57	0,57	1,43

Isotherme 800°C - Air (**)

a	k	x	y
2	68,8	40,7	1,41
5	36,3	26,6	1,91
10	20,4	16,9	2,27
20	8,92	8,19	2,23
30	5,13	4,88	2,20
40	3,52	3,34	2,35
50	1,85	1,81	1,85
60	1,34	1,32	2,01
70	1,25	1,23	2,92

(*) Toute la série d'essais de l'isotherme 600°C a été analysée par le dosage en retour d'une solution ferreuse

(**) La variation importante du coefficient γ provient du fait que la solution solide $\{Li_xNi_{1-x}O\}$ n'est plus cubique mais hexagonale pour une composition $x = 40,7$ (moins % Br

TABLEAU X

Paramètre de la mise en solution solide des impuretés lithiées

Aluminate de lithium pur (*)

a	k	x	y
2	2,94	2,85	0,060
5	1,04	1,03	0,055
10	0,60	0,60	0,067
20	0,23	0,23	0,058

(*) analysé par le dosage en retour d'une solution ferreuse)

Précision du dosage des impuretés lithiées par voie chimique

Lot	t°C	Atmosphère	y moyen (moles %)	Δy moyen (moles %)	$\frac{\Delta y}{y}$ moyen (%)
N° 1	500	Air	1,08	0,25	23,0
	700	"	1,44	0,11	7,6
	800	"	1,34	0,13	9,7
	800	Oxygène	1,25	0,10	8,0
	900	Air	1,15	0,17	14,8
	1000	"	1,24	0,38	30,6
N° 2	600*	Air	1,45	0,08	5,5
	800	"	2,12	0,16	7,5
LiAlO ₂ - γ pur	800	Air	0,060	0,005	8,3

(* dosé par dosage en retour d'une solution ferreuse)

TABLEAU XI

Paramètre cubique a (Å) des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

Isotherme 800°C - Air

Concentration, NiO (moles %) a (Å)	2	5	10	20	30	40	50	60
	-	4,120	4,149	4,165 ₅	4,168	4,169	4,170 ₅	4,176
	70	80	90	100				
	4,174	4,176	4,175	4,181				

Isotherme 800°C - Oxygène

Concentration, NiO (moles %) a (Å)	2	4	6	8	10	20	30
	-	4,109	4,130	4,137	4,152	4,166	4,179

Isotherme 500°C - Air

Concentration NiO (moles %) a (Å)	2	5	7	10	15	20
	-	4,156	4,158	4,165	4,170	4,170

TABLEAU XII

Dosage des impuretés lithiées par voie radiocristallographique.

NiO (moles %)	a (Å)	x(moles % Li) calculée	x(moles % Li) expérimentale	Δx (moles %)	$\Delta x/x$ (%)	y(moles %) calculée
5	4,120	21,7	21,4	0,30	1,4	1,46
10	4,149	11,4	11,9	0,50	4,2	1,43
20	4,165 ₅	5,51	4,65	0,86	18,0	1,45
30	4,168	4,62	3,14	1,48		2,07
40	4,169	4,27	1,75	2,52		2,97
4	4,109	25,6	26,0	0,40	1,5	1,43
6	4,130	18,1 ₅	18,9	0,75	3,9	1,42
8	4,137	15,6 ₅	14,4	1,25	8,6	1,61
10	4,152	10,3 ₅	10,6	0,25	2,4	1,28
20	4,166	5,34	4,61	0,73	15,7	1,41
30	4,169	4,27	2,92	1,35		1,88

800°C -

800°C -

Oxygène

TABLEAU XIII

Variation des distances réticulaires du réseau quadratique de $\text{LiAlO}_2-\gamma$

h k l	d (Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
	A	B	10 % moles NiO	30 % moles NiO	50 % moles NiO	90 % moles NiO
1 0 1	4,006	4,00	4,00	3,99	3,99	3,99
1 1 0	3,671	3,67	3,66 ₆	3,65 ₂	3,66 ₃	3,66 ₅
1 1 1	3,170	3,17	3,15 ₆	3,16 ₁	3,15 ₄	3,15 ₄
1 0 2	2,692	2,68	2,68 ₀	2,68 ₀	2,68 ₁	2,67 ₈
2 0 0	2,593	2,59	2,58 ₂	2,58 ₄	2,58 ₆	2,58 ₅
2 1 1	2,174	2,17	2,16 ₈	2,17 ₀	2,16 ₈	2,16 ₉
2 1 2	1,864	1,863	1,859	1,861	1,859	1,861
2 2 0	1,830	1,830	1,827	1,828	1,827	1,835
1 1 3	1,819	1,816	1,814	1,813	1,812	1,812
3 0 1	1,665	1,662	1,661	1,662	1,661	1,674
3 1 0	1,638	1,636	1,633	1,634	1,633	1,633
2 0 3	1,629	1,626				
2 2 2	1,583	1,579	1,581	1,582	1,581	1,584
0 0 4	1,568	1,568	1,567	1,567	1,566	1,569
3 0 2	1,511	1,511	1,510	1,511	1,510	1,513
3 2 1	1,400	1,398	1,397	1,399	1,397	

A : distances interréticulaires d'après A.M. Lejus (11)

B : " " " E.F. Bertaut (19)

TABLEAU XIV

Influence de la granulométrieLOT n° 3

Granulométrie			k (moles %)	y(moles %)	$\frac{\Delta y}{y}$ %
ϕ min. (microns)	ϕ max. (microns)	d_m (microns)			
	40	20	7,47	0,83	5,2
40	50	45	7,97	0,86	-
50	63	56,5	8,15	0,90	-
63	80	71,5	9,10	1,01	-
80	100	90	13,60	1,51	3,8
100	125	112,5	18,0	2,00	-
125	160	142,5	22,6	2,51	4,3
160	200	180	23,8	2,64	-
200	250	225	25,8	2,87	-
250	315	282,5	23,8	2,64	3,5
315	400	357,5	22,3	2,47	-
400	-	-	21,2	2,36	4,7

 ϕ min. : ouverture du tamis inférieur ϕ max. : " " supérieur d_m : diamètre moyen des particules contenues dans la tranche granulométrique $\Delta y/y$: erreur relative obtenue sur plusieurs dosages dans la même tranche granulométrique.



ANNEXE I

APPAREIL D'ANALYSE THERMIQUE

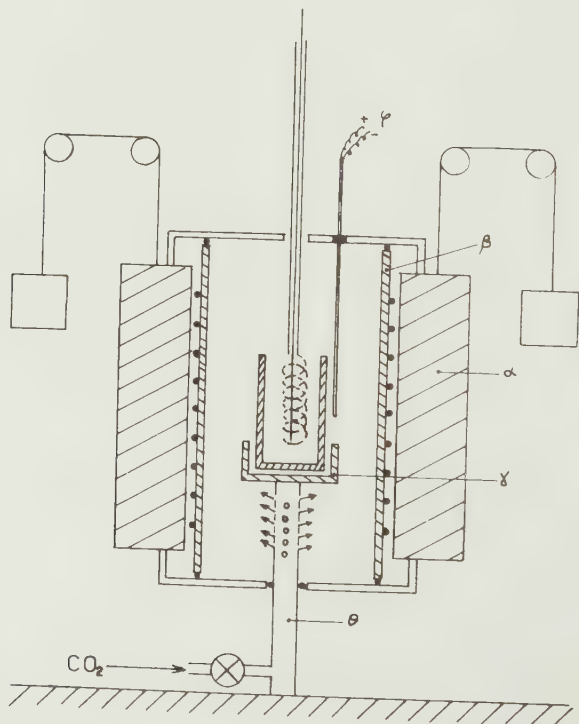
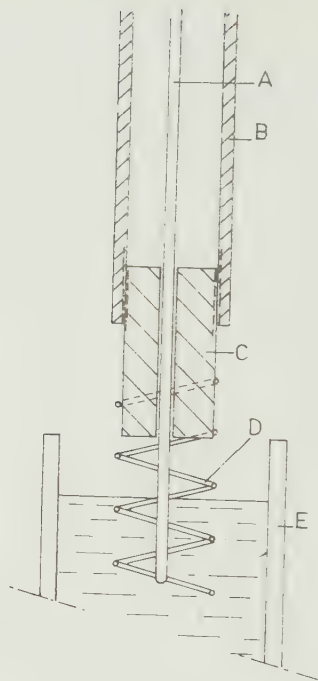
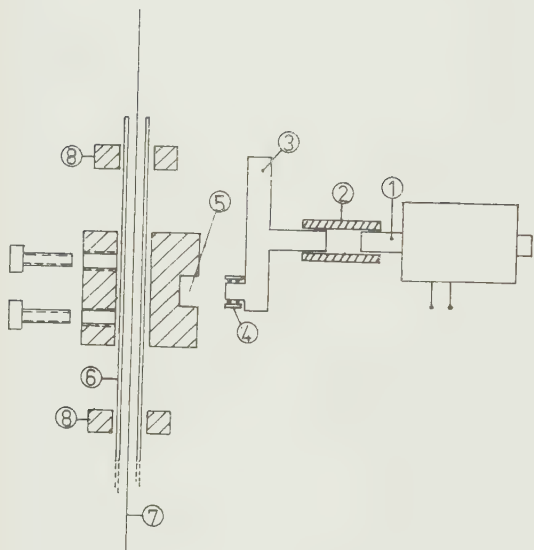
Pour obtenir une bonne précision dans la mesure de la solubilité d'un constituant solide ($\text{LiAlO}_2\text{-}\gamma$) dans un bain de sels fondus (carbonates alcalins), il est nécessaire que l'appareil d'analyse thermique simple possède les caractéristiques suivantes :

- creuset de grande capacité
- agitation du bain :
 - 1 - pendant la mise en solution isotherme du composé solide
 - 2 - durant l'enregistrement des courbes $T^\circ\text{C} = f(\text{temps})$
- prise de température fixe dans le bain
- amovibilité des parties chauffantes pour pouvoir modifier les données thermiques du système
- travail aisé et accessibilité

Les carbonates alcalins fondus constituent un milieu très agressif qui exige :

- un choix particulièrement sélectif des matériaux
- l'accessibilité de toutes les pièces qui peuvent être corrodées par le bain
- le maintien d'une pression d'anhydride carbonique pur pour empêcher la décomposition des carbonates alcalins fondus.

L'appareil d'analyse thermique décrit dans la figure tient compte des obligations techniques précédentes. Il contient trois ensembles distincts :



Légende

- 1 - Axe du moteur
- 2 - Lien élastique
- 3 - Disque d'aluminium
- 4 - Excentrique monté sur roulement à billes
- 5 - Rainure horizontale qui reçoit l'excentrique
- 6 - Tige creuse d'acier inoxydable
- 7 - Thermocoax
- 8 - Blocs de téflon

- A - Thermocoax
- B - Tige creuse d'acier inoxydable
- C - Bloc de graphite
- D - Spirale d'agitation du bain
- E - Creuset de travail

- α - Carcasse isolante
- β - Tube de silice avec enroulement chauffant
- γ - Porte-creuset
- θ - Tige creuse du porte-creuset (introduction de CO_2)
- ψ - Thermocouple annexe

1 - Ensemble four-réacteur

Le four et le réacteur sont rendus solidaires par un système d'entretoises ; l'ensemble coulisse verticalement le long de deux rails fixés au bâti de l'appareil à l'aide de contrepoids.

Le réacteur est un tube de silice vitreuse ($\phi_{\text{int.}} = 70 \text{ mm}$; $L \approx 80 \text{ cm}$) dont la partie externe reçoit un enroulement de nichrome maintenu par une couche de béton réfractaire. Le réacteur, sauf à son extrémité supérieure, est rendu étanche par une série de joints.

En fonctionnement isotherme, la régulation du four est assurée par la dilatation d'une tige métallique (système Chévenard). Pendant l'enregistrement des courbes d'analyse thermique, la variation de température en fonction du temps est réalisée de la façon suivante :

- alimentation électrique intermittente à valeur constante à l'aide d'un programme (système Adamel-Chévenard)
- alimentation continue à valeur variable obtenue à partir d'un alternostat dont le curseur est mû par un petit moteur électrique à une vitesse fixée.

2 - Creuset. Porte-creuset. Alimentation en gaz

Le porte-creuset est constitué par un tube d'acier inoxydable fixé sur la plate-forme inférieure du bâti. A sa partie supérieure, une coupelle pleine maintient le creuset. De nombreux orifices circulaires pratiqués dans le porte-creuset permettent la diffusion de CO_2 dans le réacteur.

Le creuset, de forme cylindrique, a une contenance utile d'environ 40 cm^3 .

L'ensemble four-réacteur coulisse le long du porte-creuset ; en position basse, le creuset émerge entièrement du réacteur.

3 - Prise de température. Agitation

La prise de température dans le bain est assurée par un thermocoax chromel-alumel "Sondern" à réponse rapide, étalonné par le fabricant ($\phi_{\text{ext.}} = 1 \text{ mm}$; gaine externe en acier inoxydable résistant aux carbonates alcalins fondus). La f.e.m. fournie par le thermocoax est enregistrée sur un galvanomètre "Meci". La position du thermocoax est fixe.

Le bain est agité par le va-et-vient d'un ressort en kanthal ($\phi = 1 \text{ mm}$) dont la corrosion se stabilise rapidement dans les carbonates alcalins fondus. Le ressort est fixé à un bloc de graphite, lui-même vissé à l'axe d'agitation. L'emploi du graphite permet d'éviter une perte de carbonates fondus en bloquant la montée des sels grimpants le long du ressort.

L'axe d'agitation est constitué d'une tige creuse et rigide d'acier inoxydable de faible épaisseur. Le travail est fourni par un moteur électrique "Vassal" ($W_{\text{max.}} = 0,1 \text{ kg-m}$, 220 V, 30 tours/minutes). Le mouvement vertical de l'axe d'agitation est obtenu par un excentrique monté sur roulement à billes. L'axe d'agitation est guidé par des bagues en téflon. L'axe du moteur est relié à l'ensemble mécanique par un caoutchouc rigide qui absorbe les chocs et les variations de travail dans le mouvement.



ANNEXE II

METHODES DE PREPARATION DE L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA

1 - Pyrolyse des complexes organiques de l'aluminium et du lithium

a - Complexes oxaliques

L'anion oxalate $(C_2O_4)^{2-}$ est doué de propriétés complexantes vis-à-vis de nombreux éléments métalliques du tableau périodique.

Pâris (16) a proposé une nouvelle méthode de préparation de plusieurs oxydes simples, oxydes mixtes ou solutions solides par pyrolyse sous atmosphère contrôlée des cristaux complexes oxalato-métalliques.

Ainsi, les aluminates de lithium sont obtenus par destruction en milieu oxydant du cristal complexe de formule générale :



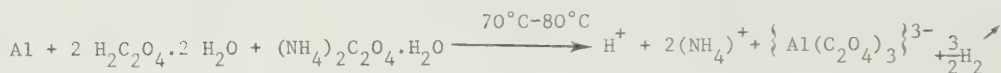
dans laquelle le paramètre y peut varier d'une façon continue de 0 à 3 :

pour $y = 1$, on atteint le composé défini $LiAlO_2$

pour $y = 0,2$, le spinelle $LiAl_5O_8$.

Le schéma réactionnel qui permet d'obtenir les deux variétés α et γ du composé $LiAlO_2$, est le suivant :

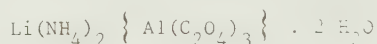
- formation de l'anion complexe trioxalato-aluminate (III) :



- neutralisation de la solution par le carbonate de lithium :



- précipitation du cristal complexe :



- pyrolyse à l'air des cristaux :

- $t < 600^\circ\text{C}$; il y a formation exclusive de LiAlO_2

- $t > 900^\circ\text{C}$; préparation de la forme LiAlO_2

Ce type de préparation est particulièrement intéressant car il permet d'éviter les inconvénients inhérents à la mise en oeuvre des réactions solide-solide ou solide-gaz :

- réaction lente due à la diffusion des réactifs et difficulté d'atteindre sa complétion
- intervention de plusieurs opérations mécaniques (broyage, homogénéisation) à différents stades du processus de fabrication
- nécessité de porter le mélange réactionnel à température élevée, ce qui rend impossible l'obtention de certaines variétés cristallographiques stables à plus basse température
- pollution par les produits de corrosion des réacteurs etc...

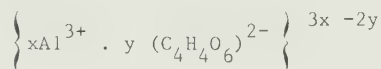
b - Complexes tartriques

Lors de l'examen de la méthode de préparation prônée par Pâris, nous avons pu constater qu'elle présente néanmoins plusieurs inconvénients

issus d'une part, de la décomposition partielle de la solution oxalique à 70°C - 80°C, de la trop grande solubilité des cristaux complexes, d'autre part. Il en résulte :

- la nécessité d'utiliser un aluminium technique pulvérulent (99,5 %) facilement attaquable
- l'obligation d'opérer une précipitation rapide des cristaux complexes donc une préparation de faibles quantités.
- un rendement global de l'ordre de 90 %

Dans une publication ultérieure (86), Pâris a montré que l'ion tartrate $(C_4H_4O_6)^{2-}$ complexe également les ions Al^{3+} et conduit à la formation en solution des anions complexes



Le rapport x/y, déterminé par méthode thermométrique, peut prendre les valeurs suivantes :

1/1 ; 1/1,5 ; 1/2 ; 1/3 ; 1/4

L'existence d'un tritartrato-aluminate (III) permettait d'envisager une nouvelle technique d'obtention de $LiAlO_2$.

Nous avons donc étendu la méthode précédente au cas des complexes tartriques de l'aluminium et du lithium.

Dans ce cas, le schéma réactionnel est identique en tout point à celui donné pour les complexes oxaliques. Toutefois, la méthode tartrique ne présente pas les inconvénients cités plus haut :

- la solution Li^+ , $2 (NH_4)^+$, $\left\{ Al(C_4H_4O_6)_3 \right\}^{3-}$ est stable et ne présente aucune trace de décomposition même portée à ébullition pendant plusieurs heures.

- les cristaux complexes $\text{Li}(\text{NH}_4)_2 \left\{ \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6)_3 \right\}$ sont stables jusqu'à une température de 120°C environ et ne sont que moyennement solubles.

De ce fait, les facteurs temps et température n'interviennent plus dans la préparation, ce qui permet d'améliorer le mode opératoire primitif :

- attaque de feuilles (épaisseur : 1/10 mm) d'aluminium raffiné électrolytique (99,99 %) en présence de quelques gouttes de mercure bi-distillé qui accélère la réaction ; le mélange réactionnel est agité et porté à 70 - 80°C.

- neutralisation par le carbonate de lithium et filtration de la solution pour éliminer le mercure et les impuretés solides en suspension

- précipitation des cristaux complexes par simple réduction de la solution, obtenue par ébullition ou évaporation au bain de sable.

- étuvage des cristaux complexes à 120°C

Les cristaux $\text{Li}(\text{NH}_4)_2 \left\{ \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \right\}$ sont blancs. Leur analyse radiocristallographique indique que l'on se trouve en présence d'un produit bien cristallisé ; le diagramme Seemann-Bohlin contient de nombreuses raies caractérisant un réseau de basse symétrie.

La pyrolyse à l'air des complexes tartriques conduit aux mêmes résultats que celle des complexes oxaliques, mais le dépôt de carbone qui se forme dès 150°C s'élimine plus difficilement, la longueur de la chaîne organique étant plus importante.

Leur formule générale s'énonce également :



La technique des complexes tartriques a permis ainsi à Malvé (75) de déterminer l'écart à la stoechiométrie que peut présenter $\text{LiAlO}_{2-\gamma}$ en choisissant des valeurs de γ voisines de 1.

En conclusion, la pyrolyse des complexes tartriques de l'aluminium et du lithium constitue une méthode de préparation rapide et aisée conduisant à un aluminat de lithium gamma de haute pureté.

2 - Décomposition de sels doubles minéraux d'aluminium et de lithium

Le principe et les avantages de cette méthode de préparation sont identiques à ceux de la pyrolyse des complexes organiques.

Sulfate

Dans l'industrie céramique, $(\text{NH}_4)_2 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$: l'alun ou sulfate d'aluminium et d'ammonium, constitue la matière première de la fabrication des alumines de haute pureté. Son utilisation permet, d'une part, l'obtention de l'alumine alpha et des alumines de transition, d'autre part, l'atteinte de granulométrie très fine ($\phi < 1.000 \text{ \AA}$).

L'application de cette technique au cas de l'aluminat de lithium $\text{LiAlO}_2-\gamma$ présenterait un intérêt évident. Toutefois, l'existence d'un alun de lithium $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ fait actuellement encore l'objet de controverses :

- les cristaux de composition $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ont été isolés par Horan et Duane (87) dans l'étude de l'isotherme 0°C du système $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Mais ce résultat n'a pas été reconduit dans les travaux plus récents de Schevshuk et Lebedinskii (88).

De toute façon, l'éventuel alun de lithium serait un sel trop soluble et difficile à isoler. De ce fait, il ne peut constituer la base d'une préparation de $\text{LiAlO}_2-\gamma$.

Nous avons examiné, néanmoins, la réactivité du mélange équimoléculaire des deux sulfates, co-précipités par traitement au bain de sable d'une solution sulfurique :

- à 1000°C, après 24 heures d'essai seulement, les clichés de diffraction des rayons X indiquent la présence de $\text{LiAlO}_2-\gamma$
- la transformation du mélange réactionnel en aluminat de lithium n'est totale qu'au-dessus de 1200°C

La faible décomposition à haute température du sulfate de lithium ne permet pas de retenir cette réaction comme technique de préparation.

Halogénures

Le chlorure double LiAlCl_4 et le bromure double LiAlBr_4 s'obtiennent facilement par mélange et fusion des halogénures simples correspondants.

Ce sont des composés qui possèdent une température de fusion peu élevée mais ils sont stables à l'état liquide.

Ils ne peuvent donc conduire à la formation de $\text{LiAlO}_2-\gamma$.

3 - Déshydratation thermique d'un mono-aluminat de lithium hydraté

Kolesova, Sachenko-Sakun et Guseva ont préparé un aluminat de lithium hydraté $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ que ces auteurs ont examiné par diffraction des rayons X et spectroscopie IR (89) :

- cet aluminat possède une structure comparable à celle du gallate de lithium $\text{LiGaO}_2-\beta$; l'environnement des ions Al^{3+} est du type tétraédrique. L'eau de cristallisation s'élimine au chauffage sans destruction ou réarrangement du réseau cristallin.

Nous avons obtenu le mono-aluminat de lithium hydraté en appliquant le mode opératoire préconisé par Guseva et ses collaborateurs : attaque d'aluminium (99,99 %) dans des solutions de lithine concentrées à pH 10-11 ou réaction en solution de NaOH et LiOH avec les ions Al^{3+} .

L'aluminate précipite sous la forme d'une poudre blanche microcristalline dont l'obtention demande des réglages très précis de pH et de température :

- une élévation de la température ou du pH de la solution provoque la redissolution de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

- l'évolution inverse des paramètres pH et température conduit à une hydrolyse de l'aluminate sous la forme d'une précipitation abondante et brutale. Nous avons identifié le produit de la réaction d'hydrolyse par analyse radiocristallographique : celui-ci n'est constitué que de la phase H ($\text{Al}_2\text{O}_3, x.\text{Li}_2\text{O}, y.\text{H}_2\text{O}$), mais les valeurs des distances réticulaires de son diagramme de diffraction X sont plus élevées que celles établies par Lejus (11).

Le mono-aluminate de lithium hydraté peut difficilement constituer la base d'une méthode de préparation de LiAlO_2 et ce, pour les raisons suivantes :

- la formation parasite de phase H est difficile à éviter si l'on désire obtenir un rendement acceptable de la réaction. Ceci explique que, dans une première publication (90), Guseva avait admis que la décomposition thermique du mono-aluminate de lithium hydraté conduisait à la formation conjointe de LiAlO_2 et du spinelle LiAl_5O_8 (produit de la destruction thermique de la phase H)

- les cristaux de l'aluminate hydraté sont difficilement débarrassés, en milieu solvant organique anhydre, des traces d'hydroxyde de lithium.

4 - Réaction d'un sel fondu de lithium sur l'alumine

Hydroxyde de lithium



fournit une des meilleures méthodes de préparation du composé défini LiAlO_2 .

En effet, nous avons constaté que la vitesse de la réaction globale est très élevée quelle que soit la composition du mélange réactionnel :

- comprimé (1 T/cm^2): $\text{LiOH excès} + \text{Al}_2\text{O}_3^{-\alpha}$
- mélange équimoléculaire: $\text{LiOH} + \text{Al}_2\text{O}_3^{-\alpha}$

et la température de l'essai : 550°C ou 750°C .

La réaction est initiée dès la température de fusion de la lithine soit 450°C .

Le fait remarquable est que l'on obtienne la variété $\text{LiAlO}_2^{-\gamma}$ pour une température d'essai inférieure à la température limite de 600°C .

Nitrate de lithium

Petrov (91) a fourni la réactivité des alumines avec les nitrates des métaux alcalins et a établi que, dans chaque cas, la réaction débute dès que le point de fusion du nitrate alcalin est atteint.

Nous avons vérifié par thermogravimétrie non-isotherme que la réaction :



est bien initiée à la température de fusion de LiNO_3 soit 264°C . Mais la vitesse de la réaction globale ne devient appréciable qu'au-dessus de 500°C et demeure nettement plus faible que celle observée dans le cas de la lithine fondue.

5 - Réaction à l'état solide de l'alumine et d'un sel de lithium

Dans ce domaine, les seuls composés intéressants du lithium sont les esters de certains acides organiques : formate, acétate, oxalate, tartrate, citrate, etc..

Leur réaction avec l'alumine est analogue à la réaction de pyrolyse des complexes organiques (cf. 1) mais elle présente les inconvénients, déjà cités, des réaction à l'état solide.

En fait, nous avons constaté que, dans ce cas, la vitesse de la réaction globale est du même ordre de grandeur que celle de la réaction à l'état solide de l'alumine et du carbonate de lithium.

6 - Réaction d'un sel d'aluminium et d'un sel de lithium

Il existe plusieurs possibilités pour une telle réaction :

- aluminium : nitrate, sulfate, esters des acides organiques, ...
- lithium : carbonate, esters des acides organiques, ...

Cette méthode de préparation de LiAlO_2 - γ est intéressante car elle conduit à l'obtention d'aluminate de lithium à basse température (400°C - 600°C). Toutefois, elle ne peut être qu'une technique de laboratoire à cause du caractère déliquescent et hygroscopique de nombreux sels d'aluminium et de lithium.



ANNEXE III

CALCUL DU DEGRE D'AVANCEMENT EN FONCTION DU TEMPS

DANS LES SYSTEMES HETEROGENES

1 - Cas de la décomposition thermique (92) (93) (94).

La formation d'une nouvelle phase par transformation allotropique ou chimique de la phase solide initiale est obtenue par extension des théories de la germination homogène et hétérogène aux réactions à l'état solide.

Dans les systèmes homogènes, la connaissance de la valeur de l'enthalpie libre de formation des germes critiques permet de déterminer la concentration de germes critiques dans le milieu à l'équilibre. Or, pour un système hétérogène, il n'existe plus une probabilité identique de germination pour tous les points de la matrice originelle ; la germination s'opère sur des "sites de germination potentielle", sites pour lesquels l'énergie d'activation de la germination est minimale.

L'existence des sites de germination potentielle est liée à la présence de défauts dans la structure cristalline de la phase solide initiale : lacunes, dislocations, craquelures, fissures, surfaces internes et externes, etc...

Donc, dans une réaction à l'état solide procédant par décomposition de la phase solide initiale, la formation de germes stables en un temps donné dépend de deux facteurs :

a - le nombre N_0 de sites de germination potentielle

b - la valeur moyenne de l'énergie d'activation de la germination

1.1 - Vitesse de germination

La vitesse de germination est proportionnelle au nombre de sites restant à pourvoir :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 (N_0 - N)$$

(k_1 : facteur qui exprime la probabilité de transformation⁽¹⁾ conduisant à un germe stable).

L'intégration de la relation précédente conduit à la loi exponentielle :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 \exp. (-k_1 t)$$

qui est la relation la plus utilisée pour définir la vitesse de germination.

Les principales lois de vitesse de germination peuvent être résumées par le tableau ci-dessous :

loi exponentielle	$dN/dt = k_1 \cdot N_0 \cdot e^{-k_1 t}$
loi linéaire	$dN/dt = k_1 N_0$
loi puissance	$dN/dt = Db t^{(b-1)}$ (b : nombre entier)
germination instantanée	$N = N_0$

La loi linéaire est une simplification de la loi exponentielle quand k_1 est petit.

La loi puissance correspond à une germination nécessitant plusieurs étapes réactionnelles.

La germination instantanée exige que le facteur k_1 soit très grand.

1.2 - Croissance des germes - Degré d'avancement de la transformation globale

La vitesse de croissance d'un germe peut être définie comme la vitesse radiale de translation de l'interface de chaque germe supposé initialement ponctuel.

La vitesse de croissance peut être différente dans les trois directions de l'espace.

Le volume de matière transformée $V(t)$ à un temps donné t de la réaction dépend de :

- a - la loi de vitesse de la germination
- b - la loi de croissance des germes.

Le volume $V(t)$ est proportionnel au degré d'avancement α de la transformation globale et il est donné par la relation générale :

$$V(t) = \int_0^t \epsilon_0 \left\{ \int_{t_0}^t f(\tau) \cdot d\tau \right\}^{\lambda} \cdot \left\{ \frac{dN}{dt} \right\}_{t=t_0} \cdot dt_0$$

ϵ_0 : facteur de forme

t_0 : début de la croissance du germe

$f(\tau)$: loi de vitesse radiale de croissance

$\frac{dN}{dt}$: loi de vitesse de la germination

λ : facteur qui caractérise la taille du germe = 1(fil) ou 2 (plat) ou 3(polyèdre).

1.3 - Les modèles expérimentaux

1.3.1 - Germination suivant une loi puissance - Vitesse radiale de croissance constante

Les hypothèses requises pour ce modèle sont :

$$- \frac{dN}{dt} = D b t^{(b-1)} \quad - f(\tau) = \text{Cste}$$

- il n'y aucune possibilité de recouvrement d'un germe par un autre.

Le degré d'avancement est donné par la relation simple :

$$\alpha = B t^n$$

$$B = \text{Cste}$$

$$n = b + 1$$

1.3.2 - Germination en chaînes sans recouvrement de sites et sans interférences entre chaînes

Le concept de germination en chaînes ramifiées a été introduit pour interpréter certains cas expérimentaux où l'on assiste à une production de nouveaux germes beaucoup plus importante que celle prévue par la genèse directe.

L'induction des nouveaux germes est exprimée par un facteur de ramification k_2 qui est le nombre moyen de germes obtenus à partir d'un seul germe pré-existant.

Dans ce modèle, la forme exacte de la loi de germination importe peu et l'on utilise en général la loi linéaire :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0$$

Finalement, la loi de vitesse de germination s'énonce :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 + k_2 N$$

et l'on obtient après intégration :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{k_2 t}$$

Il faut retenir que le volume de matière transformée $V(t)$ est toujours donné par une expression du type exponentielle si la vitesse de croissance radiale est assimilée à une constante.

Par exemple, dans le cas particulier d'une croissance de germes filiformes ($\lambda = 1$), la loi du degré d'avancement en fonction du temps s'écrit :

$$\alpha = k_2 e^{k_2 t}$$

1.3.3 - Intervention de processus modérateurs de la vitesse de croissance

Dans de nombreux cas expérimentaux de réactions procédant par décomposition, il n'est plus possible d'exprimer la vitesse de la transformation globale par une loi puissance ou une loi exponentielle.

La courbe $\alpha = f(t)$ présente une période descéléatoire qui est le reflet de l'action d'un ou plusieurs facteurs de ralentissement et elle possède une allure sigmoïde.

1.3.3.1 - Germination en chaînes - Interférences entre chaînes

La fréquence des interruptions de chaînes quand elles se rencontrent est exprimée par un facteur k_3 .

La loi de vitesse de germination s'énonce :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 + (k_2 - k_3) N \quad \text{avec } (k_2 - k_3) N \gg k_1 N_0$$

Prout et Tompkins (95) ont montré par définition semi-empirique

des constantes k_2 et k_3 que la relation finale qui fournit le degré d'avancement en fonction du temps est de la forme :

$$\text{Log} \cdot \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\alpha_i}} = k_2 t + \text{Cste}$$

(α_i : valeur du degré d'avancement au point d'inflexion de la courbe sigmoïde)

Dans le cas fréquent où $\alpha_i = 0,5$, la loi de Prout et Tompkins se réduit à la relation bien connue :

$$\text{Log} \frac{\alpha}{1 - \alpha} = k_2 t + \text{Cste}$$

1.3.3.2 - Théorie d'Avrami-Erofeyev

Avrami (96) puis Erofeyev (97) (98) ont établi un modèle à l'aide des hypothèses suivantes :

- la loi de vitesse de germination est la loi exponentielle

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t}$$

- les facteurs de ralentissement sont :

a- l'ingestion des sites de germination potentielle par des germes en cours de croissance

b- le recouvrement des germes en cours de croissance les uns par les autres ; ces germes arrêtent leur croissance quand ils se touchent

- la croissance des germes est tri-dimensionnelle

- les sites de germination potentielle sont répartis au hasard au sein de la matrice originelle

Le degré d'avancement de la période de vitesse décroissante est donné par la loi :

$$\alpha = 1 - e^{-bt^3}$$

La relation précédente n'est souvent plus applicable dans la période finale de la réaction de décomposition (α proche de l'unité). Dans ce cas, la phase initiale non transformée peut se diviser en blocs de petit volume qui possèdent une probabilité identique de se décomposer. Le degré d'avancement est alors régi par une expression connue dans la littérature sous le nom de "loi unimoléculaire" ou "loi d'ordre 1".

$$\alpha = 1 - e^{-kt}$$

1.3.3.3 - Théorie de Mampel (98)

Le modèle de décomposition thermique proposé par Mampel tient compte des effets de ralentissement mais aussi de la forme géométrique et des dimensions des grains de la phase initiale.

La théorie de Mampel conserve les mêmes hypothèses de travail que la théorie d'Avrami-Erofeyev sauf sur un point essentiel :

- les sites de germination potentielle sont répartis au hasard sur la surface extérieure du cristal.

Le calcul du degré d'avancement en fonction du temps fait appel à un raisonnement statistique et conduit à des développements mathématiques complexes.

Néanmoins, dans le cas important de la symétrie sphérique, on peut distinguer trois cas particuliers simples :

a - quand $\underline{t}$ est faible

$$\alpha = f(t^4)$$

b - le rayon initial r_0 des particules sphériques est grand : la loi du degré d'avancement est alors analogue à celle obtenue dans le modèle où la germination est instantanée (cf. 1.3.4) :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kt}{r_0}$$

c - le rayon initial r_0 est petit :

$$\text{Log. } (1 - \alpha) = \text{Cste} - 4 + k_1 N_0 r_0^2 t$$

1.3.4 - Germination instantanée

Dans ce modèle, les germes apparaissent sur les surfaces extérieures délimitant le cristal. La germination est très rapide : $N = N_0$.

La phase formée constitue une couche et la marche de la réaction est liée à la progression de l'interface entre la phase initiale non transformée et le produit de la décomposition ; cette interface progresse de la périphérie vers le centre du cristal.

La loi de vitesse de la réaction est donnée par l'équation de Polanyi-Wigner :

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}}$$

(N : nombre de molécules à l'interface)

(ΔG_A : enthalpie libre d'activation de la réaction interfaciale)

et l'on montre que la vitesse de réaction à une température donnée est proportionnelle à l'aire de l'interface à l'instant t .

Pour une sphère de rayon initial r_0 , la loi du degré d'avancement en fonction du t est :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k}{r_0} t$$

1.3.5 - Edification d'une couche protectrice

Dans une réaction de décomposition thermique solide-gaz écrite :



les divers modèles expérimentaux cités dans les paragraphes précédents exigent deux conditions :

- a - la couche de la nouvelle phase formée est poreuse et laisse s'échapper le gaz
- b - le gradient de pression du gaz dans cette couche poreuse doit être tel que la marche de la réaction ne soit pas influencée par l'écoulement intergranulaire du gaz.

Quand la couche n'est plus perméable au gaz, elle est dite "protectrice". Dès lors, la réaction peut se poursuivre mais les différents réactifs du système doivent se transformer en espèces capables de migrer à travers la couche protectrice.

Dans ce cas, le calcul du degré d'avancement en fonction du temps nécessite d'établir la vitesse de diffusion des espèces dans la couche protectrice et la vitesse des réactions interfaciales.

2 - Diffusion

Le mécanisme de transport de la matière dans les réactions à l'état solide est fondé sur l'existence de défauts de structure dans les cristaux. L'état actuel de l'étude et de la recherche dans ce domaine s'appuie toujours sur les premiers travaux de Schottky et de Wagner.

Le calcul de la diffusion en milieu homogène est obtenu par application des deux lois de Fick :

$$1 - q = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$2 - \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

q : quantité de matière B qui diffuse dans A dans la direction x par cm^2 et par seconde

D : coefficient de diffusion en cm^2 par seconde

c : concentration de B en A

t : temps

L'intégration de la deuxième loi de Fick, à l'aide des transformations de Laplace, permet d'établir le profil de la concentration de B en A. On obtient ainsi :

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-y^2} \cdot dy \quad \text{avec } Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$c/c_0 - 1 = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Pour une réaction à l'état solide que l'on écrit $A + B \longrightarrow AB$ dans laquelle le réactif B diffuse dans la particule A, il est nécessaire de tenir compte de trois facteurs :

- 1 - loi d'avancement de l'interface réactionnelle en fonction du temps
- 2 - dimension de la particule A
- 3 - forme géométrique de la particule A

L'application de la première loi de Fick permet d'exprimer l'épaisseur e de la couche réactionnelle en fonction du temps selon la loi parabolique classique :

$$e = k \sqrt{t}$$

Pour une sphère de rayon initial r^0 , l'expression précédente conduit à la

loi de Jander (99) :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = \frac{2 k t}{r_0^2}$$

La loi de Jander a été reprise puis modifiée par de nombreux auteurs dont la liste a été relevée par Komatsu (59). Mais elle reste néanmoins valable dans de nombreux cas.

L'utilisation de la deuxième loi de Fick permet d'exprimer l'avancement de la réaction par une relation mathématique plus complexe due à Serin et Ellickson (100) :

$$(1 - \alpha) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=8} \frac{1}{n^2} \exp. (-n^2 k t) ; \quad k = \frac{\pi^2 D}{r_0^2}$$

Application de la loi de Barrer

a) Loi de Ginstling-Brounshtein

Ginstling et Brounshtein (101) ont apporté une modification importante au modèle de diffusion sphérique proposé par Jander. La croissance de la couche compacte de diffusion e n'est plus représentée par la loi parabolique (1ère loi de Fick) mais par l'équation de Barrer (102), primitivement utilisée pour déterminer le transfert thermique à travers un anneau sphérique.

Si V représente le volume sphérique n'ayant pas réagi, défini par les deux relations :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad r = r_0 (1 - \alpha)^{1/3}$$

l'application de l'équation de Barrer à l'anneau sphérique d'épaisseur ($r_0 - r$)

conduit à l'égalité :

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{4 \pi k D r^0 r}{r^0 - r}$$

$D = \text{Cste de diffusion}$

$k = \text{Cste}$

or,

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

d'où

$$r dr - \frac{r^2}{r^0} - dr = - k D dt$$

L'intégration de la relation précédente, en exprimant r en fonction de r^0 et de α , fournit la loi de Ginstling-Brounshtein :

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{2 k D t}{r^0^2} = k_{(G-B)} t$$

b) Loi de Valensi

Valensi (103) puis Carter (104) ont amélioré le modèle de diffusion sphérique de Ginstling-Brounshtein en y introduisant l'influence de la variation de volume entre le produit formé et le réactif consommé sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

$$\frac{Z - (Z - 1) (1 - \alpha)^{2/3} - \{1 + (Z - 1) \alpha\}^{2/3}}{Z - 1} = k_{(C-V)} t$$

Geiss (105) a montré par la suite que la correction introduite par Carter et Valensi ne devient significative que pour une valeur élevée du coefficient Z , soit $Z \geq 2$.

$$Z = \frac{\text{volume du produit formé}}{\text{volume du réactif consommé}} \quad (\text{par unité de volume})$$

Diffusion superficielle

L'analyse précédente ne s'applique qu'au cas de la diffusion en volume. Or, il peut se produire une diffusion en surface qui correspond à une circulation des ions à la surface des grains et, quand ceux-ci sont d'une taille importante, à une interpénétration des conglo-mérats de cristaux.

La diffusion en volume est initiée quand les ions ou les atomes du réseau deviennent mobiles. La limite de température pour laquelle cette mobilité devient effective est la température de Tammann (106). Elle permet d'apprécier les zones de température pour lesquelles il existe-
ra soit un processus de diffusion superficielle soit un processus de diffusion en volume.

Pour les oxydes, Tammann a relié cette limite au point de fusion de ces oxydes :

$$\frac{T^{\circ K} \text{ (Tammann)}}{T^{\circ K} \text{ (Pf)}} = 0,52$$

Huttig, pour sa part, a montré que la diffusion en surface peut débiter pour une température $T^{\circ K} = 0,25 T(\text{Pf})$ (107).

Théorie de Tammann - Lois logarithmiques

Dans le cas des réactions solide-solide, il existe dans la littérature des expressions cinétiques du type logarithmique :

$$f(\alpha)^n = k \cdot L_n t \qquad k = C^{ste}$$

Ces relations logarithmiques relèvent toujours du processus de diffusion. L'apparition du terme logarithmique est liée à la variation dans le temps du coefficient de diffusion D. L'assimilation du coefficient D à une constante indépendante du temps ne correspond pas toujours à la réalité réaction-nelle, principalement lors de la période initiale de la diffusion. En effet,

la diffusion des ions et des atomes est proportionnelle à la quantité de défauts de structure dans le réseau cristallin ; cette quantité est fixée par la température et elle est réglée par les lois de l'équilibre thermodynamique. Or, le réseau cristallin peut présenter au début du processus de diffusion un excès de défauts sous la forme de solutions solides instables, d'un réseau cristallin déformé, de lacunes, par l'existence de phases amorphes, etc.. Le retour à l'équilibre de la quantité de défauts est alors inversement proportionnelle au temps : $D = f(1/t)$. Ceci revient à admettre que la vitesse de croissance de la couche compacte de diffusion e est également inversement proportionnelle au temps :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{e} \times \frac{1}{t} \quad e^2 = 2 k \times L_n t$$

Ce dernier point est connu sous le nom de "théorie de Tammann" (108).

Krogler et Ziegler (109) ont appliqué la théorie de Tammann au modèle de diffusion sphérique de Jander :

$$e^2 = 2 k \times L_n t$$

$$e = r^0 - r$$

$$r = r^0 (1 - \alpha)^{1/3}$$

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = k_{(K-Z)} \times L_n t$$

Plus récemment, Hulbert (110) a montré que la formation de plusieurs spinelles, dans certaines conditions de température et de réactivité des constituants, est décrite par les équations de Ginstling-Brounshtein et Valensi-Carter modifiées par introduction de la variable $D = f(1/t)$:

$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{(G-B)} \times L_n t$	<i>Loi de Ginstling-Brounshtein modifiée</i>
$\frac{Z - (Z - 1) (1 - \alpha)^{2/3} - \left\{ 1 + (Z-1)\alpha \right\}^{2/3}}{Z - 1} = k_{(V-C)} \times L_n t$	<i>Loi de Valensi modifiée</i>

Pour Hulbert, les deux relations précédentes fournissent une bonne représentation cinétique quand le processus de diffusion a lieu à basse température et pour des matériaux très réactifs.

ANNEXE IV

INFLUENCE DU DIAMETRE DES PARTICULES ET DE LEURS CONCENTRATIONS

DANS UN MELANGE REACTIONNEL SUR LA CINETIQUE DE REACTION A

L'ETAT SOLIDE

Théorie de KOMATSU

1 - Modèle

Dans un système idéal de particules sphériques A et B, le nombre de points de contact entre la particule centrale B et les particules voisines A, est donné par la relation mathématique simple :

$$N^{\circ} \left(\frac{A}{B} \right) = N^{\circ}_B \left(\frac{ax}{1 + ax} \right) \quad (1)$$

N_B^o : nombre total de particules A et B surmontant la particule centrale B

x : fraction en poids du composé A au composé B, soit P_A/P_B

$$a : r_B^3 \psi_B / r_A^3 \psi_A \quad r : \text{rayon}$$

$$\psi : \text{densité}$$

Dans un système réel, les particules ne sont pas entièrement sphériques et ne possèdent jamais un diamètre rigoureusement identique. Le nombre de points de contact $N(A/B)$ d'un système réel doit donc être inférieur au cas idéal $N^0(A/B)$. L'écart, par rapport au cas idéal, est exprimé par un paramètre m tel que :

$$N(A/B) = N_B \left(\frac{ax}{1+ax} \right)^m \quad (2)$$

avec la condition

$m \geq 1$

Dans une réaction à l'état solide, le nombre de points de contact peut varier dans le temps (cas du frittage). On pose alors :

$$N'(A/B) = N(A/B) \left\{ 1 + g \left(\frac{t}{t_f} \right)^l \right\} \quad (3)$$

$N'(A/B)$: nombre de points de contact au temps t

t_f : temps pour lequel $N'(A/B)$ est maximum soit $N(A/B) \cdot (1 + g)$

Pour une particule sphérique réactive, l'épaisseur e de la couche des produits de la réaction est donnée par la relation

$$e = r_B (1 - (1 - \alpha)^{1/3}) \quad (4)$$

2 - Cas de la diffusion - Equation de Jander-Komatsu

Le régime parabolique qui caractérise un processus de diffusion conduit à la relation classique

$$\frac{de}{dt} = \frac{k'}{e} \cdot N'(A/B) \quad (5)$$

La vitesse de la réaction est proportionnelle au produit de l'inverse de l'épaisseur par le nombre de points de contact entre les deux réactifs.

En utilisant la valeur de e de la relation (4) dans l'équation (5) et par intégration de celle-ci, on obtient :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = k_1 t + k_2 t^{l+1} \quad (6)$$

$$k_1 = \frac{2 k' N(A/B)}{r_B^2} \quad k_2 = \frac{2 k' N(A/B)}{t_f^l (l+1) r_B^2}$$

Si l'on suppose que le nombre de points de contact entre les deux réactifs A et B reste constant dans le temps, l'équation (6) fournit alors l'équation

de Jander. La constante de vitesse k de l'équation de Jander est donnée comme le produit des fonctions a et x et une constante de vitesse $k^0(T)$ qui ne dépend que de la température :

$$k(T, a, x) = k^0(T) \cdot \left(\frac{ax}{1+ax} \right)^m \quad (7)$$

$$k^0(T) = \frac{2 k' \cdot N(A/B)}{r_B^2} \quad (8)$$

L'équation de Jander ayant, sous sa forme non modifiée prouvée sa validité dans de nombreuses études, il est raisonnable de penser que les variations de $N(A/B)$ sont négligeables dans le temps. Sur la base de cette hypothèse, l'équation de Jander-Komatsu s'écrit :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\}^2 = kt \quad (9)$$

Archivé d'imprimer le 12 Février 1971 au la valeur de k étant donnée dans la relation (7).

Service de Documentation du Laboratoire
de Mécanique des Matériaux et du Solide associé
au CNRS sous n° 26 - Parc de Saurupt

$$\frac{d \left\{ L_n k(T, a, x) \right\}}{dT} = \frac{d \left\{ L_n k(T) \right\}}{dT} + L_n \left(\frac{ax}{1+ax} \right) \cdot \frac{dm}{dT}$$

soit

$$E(T, a, x) = E^0(T) + RT \cdot L_n \left(\frac{ax}{1+ax} \right) \cdot \frac{dm}{dT} \quad (10)$$

4ème trimestre 1970

$E(T, a, x)$ est une énergie d'activation apparente, obtenue à partir des résultats expérimentaux.

$E^0(T)$ est l'énergie d'activation vraie.

3 - Cas du régime linéaire - Equation de "Mampel-Komatsu"

La vitesse de croissance de l'épaisseur e de la couche des produits de la réaction sur la particule sphérique est donnée par :

$$\frac{de}{dt} = k' \cdot N'(A/B)$$

D'une façon analogue à la démonstration relative au régime de diffusion, on montre que :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\} = k_1 t + k_2 t^{2+1}$$

En négligeant le second terme de la relation précédente qui correspond aux variations dans le temps du nombre de points de contact $N'(A/B)$, l'équation de "Mampel-Komatsu" s'énonce :

$$\left\{ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right\} = kt$$

avec $k = k(T, a, x) = k^0(T) \cdot \left(\frac{ax}{1 + ax} \right)^m$; $k^0(T) = \frac{k' \cdot N_B}{r_B}$

L'énergie d'activation est donnée par la relation (10).

4 - Explicitation du coefficient m

Le coefficient m peut être explicité à partir de l'examen du cas limite :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{ax}{1 + ax} = 1$$

Le cas est vérifié soit pour $m = 0$ soit pour $\frac{ax}{1 + ax} = 1$.

a) $\frac{ax}{1 + ax} = 1$

Cette relation est vérifiée pour a ou pour $x = \infty$. La condition $x \rightarrow \infty$ implique que la concentration d'un constituant ne tend pas vers zéro mais vers une valeur finie. Le composé A est en excès important par rapport au constituant B et converge vers une concentration limite quand x tend vers l'infini.

Quand $a \rightarrow \infty$, $r_B/r_A \rightarrow \infty$. La surface de la particule B est entièrement recouverte par des particules A.

Le modèle proposé par Jander ou Mampel ne peut être expliqué d'une façon satisfaisante que quand a et x tendent vers l'infini.

b) - m = 0

La nature du paramètre m ne peut pas être mise en évidence à partir de considérations théoriques. Mais, toutefois, les études expérimentales montrent que m varie en fonction de la température suivant une relation :

$$m = \alpha - \beta T$$

Donc, pour $m = 0$: $T = \frac{\alpha}{\beta}$ et différents essais semblent indiquer que $T = \frac{\alpha}{\beta}$ est égale au point de fusion du composé A ou B. Dans le cas où la réaction procède par interaction d'un constituant liquide sur les particules solides de l'autre constituant, les modèles proposés par Jander et Mampel sont complètement satisfaisants puisque la surface d'une particule est entièrement recouverte par l'autre composé. Mais la réaction ne peut plus être considérée comme une réaction à l'état solide.



ANNEXE V

APPAREILLAGE B.E.T. UTILISANT LE KRYPTON

COMME ADSORBAT

1 - Rappel des équations fondamentales de la méthode B.E.T.

L'équation de Brunauer, Emmet et Teller représentative de l'isotherme d'adsorption s'énonce :

$$V_{(ads.)} = \frac{V_m \cdot C \cdot P_e}{(P_o - P_e) \cdot \{1 + (C - 1)\} \cdot \frac{P_e}{P_o}}$$

V_m : volume d'adsorbat nécessaire à la formation d'une couche unimoléculaire

C : constante qui est une fonction des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz adsorbé.

P_o : pression de vapeur saturante à la température de l'azote liquide du gaz.

P_e : pression d'équilibre.

La valeur du volume V_m est aisément déterminée à partir de la transformée linéaire de l'équation B.E.T. :

$$\frac{P_e}{V_{(ads.)} \{P_o - P_e\}} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P_e}{P_o}$$

Dans le domaine des pressions P_e qui correspond à la formation d'une couche unimoléculaire, le tracé expérimental de la fonction :

$$\frac{P_e}{V_{(ads.)} \{ P_0 - P_e \}} = f \left(\frac{P_e}{P_0} \right)$$

est une droite dont la pente vaut $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$ et l'ordonnée à l'origine $V_m \cdot C$. Les deux paramètres précédents permettent d'obtenir V_m .

Connaissant V_m , volume adsorbé en couche unimoléculaire et cm , section moyenne apparente de la molécule d'adsorbat, la surface totale de l'échantillon est calculée à l'aide de la relation simple :

$$S(m^2) = \frac{cm \cdot V_m \cdot N}{V_0}$$

N : nombre d'Avogadro

V_0 : volume moléculaire du gaz

2 - Principe de la détermination expérimentale du volume de gaz adsorbé

Cette détermination fait appel à une méthode volumétrique classique (application de la loi de Mariotte). Elle est rendue complexe par l'existence de températures très différentes pour plusieurs parties de l'enceinte volumétrique.

On définit, tout d'abord, une quantité de gaz dans un volume V_α connu par sa pression P_i et sa température θ_i ; puis, on l'introduit dans un volume V_β , également connu, qui contient l'échantillon solide à étudier. Finalement, on mesure, après un temps t , la pression P_i qui règne dans le volume :

$$V_{(total)} = V_\alpha + V_\beta + V_\gamma$$

- V_γ est le faible volume mis en jeu lors de la communication des volumes V_α et V_β ; il est à la température θ_i

- V_β est la somme de trois volumes portés à des températures dissemblables :

V_{β_1} à 78°K (bain d'azote liquide)

V_{β_2} à 193°K (piège cryogénique acétone-carboglace)

V_{β_3} à θ_i (température ambiante : 20°C - 25°C).

Pour tracer l'isotherme d'adsorption $V_{(ads.)} = f \left(\frac{P_e}{P_o} \right)$ et la courbe transformée B.E.T. correspondante :

$$\frac{P_e}{V_{(ads.)} \cdot (P_o - P_e)} = f \left(\frac{P_e}{P_o} \right)$$

il est nécessaire de déterminer plusieurs valeurs du volume de gaz adsorbé à des pressions d'équilibre P_e croissantes. L'opération $V_\alpha \rightarrow V_\alpha + V_\beta$ est répétée plusieurs fois en fermant V_γ entre chaque opération.

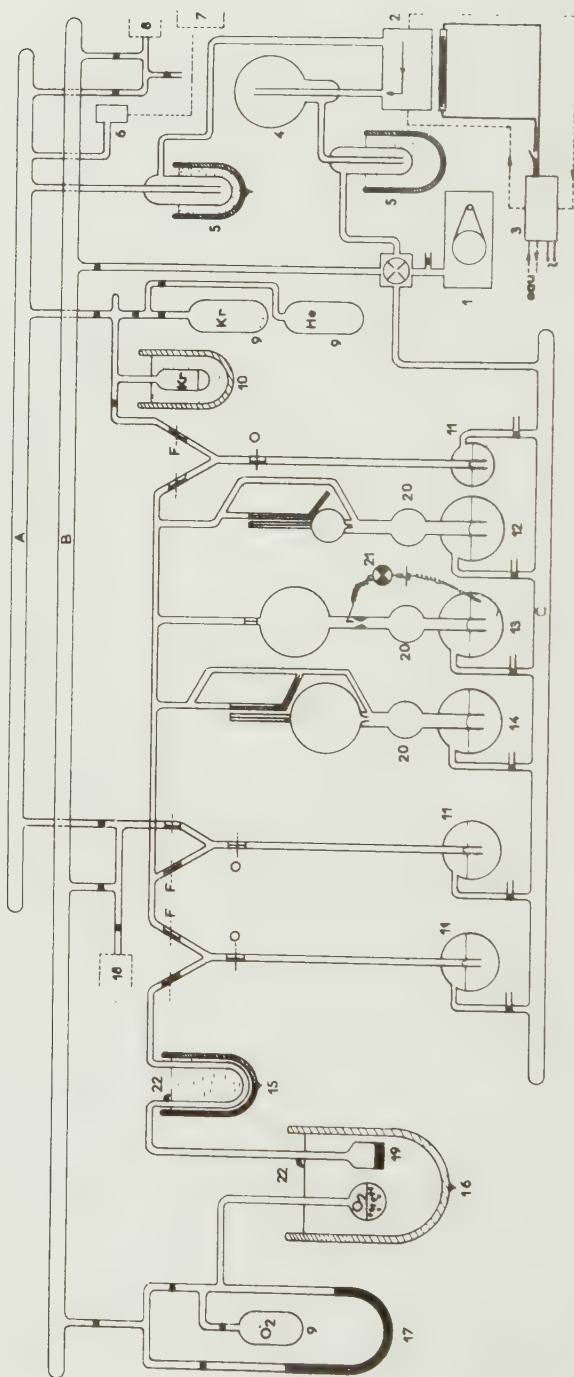
La valeur du volume de gaz adsorbé (ramenée dans des conditions standard), après n mesures, est donnée par la relation :

$$V_1^n (ads.) = \alpha \cdot \sum_1^n (P_i - P'_i) - \beta \cdot P_1^n - \gamma \cdot \sum_0^{n-1} P'_i \quad (*)$$

(*) Remarque

Par souci de simplification, chaque volume géométrique V_x porté à une température θ_x , est caractérisé par un coefficient volumétrique x standard :

$$x = \frac{V_x}{760 \left(1 + \frac{x \theta_x}{273} \right)} \quad \text{ou} \quad x = V_x \cdot \frac{273}{760 \cdot x \theta_x}$$



Légende

- 1 - Pompe à palette
- 2 - Pompe à diffusion de mercure (Dunoyer-Duval)
- 3 - Vanne de sécurité
- 4 - Ballon de pré-vide
- 5 - Piège cryogénique (air liquide)
- 6 - Jauge électronique Ionivac
- 7 - Alimentation de la jauge et mesure du vide
- 8 - Utilisation secondaire du groupe à vide
- 9 - Réserves de gaz
- 10 - Piège cryogénique (azote liquide)
- 11 - Vanne à mercure
- 12 - Jauge de MacLeod (fortes pressions)
- 13 - Volume-étalon
- 14 - Jauge de MacLeod (faibles pressions)
- 15 - Piège cryogénique (acétone + carboglace)
- 16 - Bain de référence (azote liquide)
- 17 - Thermomètre à gaz
- 18 - Mise à pression atmosphérique
- 19 - Echantillon
- 20 - Chambre de dégazage du mercure
- 21 - Contact électrique avec voyant lumineux (définition du niveau de mercure)
- 22 - Ergot-repère en pyrex

- A - Rampe à vide secondaire
- B - Rampe à vide primaire
- C - Rampe à vide primaire (manipulation des vannes à mercure)



: capillaire

F - niveau de fermeture

O - niveau d'ouverture

3 - Caractéristiques de l'appareillage B.E.T.

Celui-ci est schématisé dans la figure ci-jointe. Il est entièrement en pyrex et il comprend trois ensembles distincts :

- a) - un dispositif de production du vide (10^{-6} mm/Hg)
- b) - une zone de stockage et un dispositif d'introduction des gaz dans l'enceinte volumétrique : krypton (adsorbat) et hélium (gaz-étalon)
- c) - l'enceinte volumétrique proprement dite

Cette dernière est formée par :

- le volume V_{α} qui est défini par la fermeture des trois vannes à mercure, l'ouverture des deux jauges de MacLeod, la fixation de la valeur du volume-étalon (position haute ou basse)
- le volume V_B qui est une simple canalisation en pyrex de faible section ($\emptyset_{int.} = 4$ mm) dont l'extrémité rejoint la cellule contenant l'échantillon.
- le volume V_Y qui correspond au demi-volume de la dernière vanne à mercure entre ses niveaux d'ouverture et de fermeture.

La conception même de l'appareillage B.E.T. découle des deux constats expérimentaux suivants :

- le volume de gaz adsorbé formant une couche unimoléculaire, est toujours petit pour des échantillons de faible surface spécifique.

$$S = 1 \text{ m}^2 \rightarrow V_{(ads.)} = 0,190 \text{ cm}^3 \quad (T.P.N)$$

- la relation

$$V_l^n (ads.) = \alpha \cdot \sum_{i=1}^n (P_i - P'_i) - \beta \cdot P'_i - \gamma \cdot \sum_{i=0}^{n-1} P'_i$$

souligne bien que la sensibilité de la détermination volumétrique du volume de gaz adsorbé n'est correcte que si la différence ($P_i - P'_i$) est grande et le coefficient volumétrique α très supérieur aux coefficients β et γ . Ceci implique que, lors de l'opération $V_x \rightarrow V_\alpha + V_\beta + V_\gamma$, la variation de pression ($P_i - P'_i$) ne soit pratiquement le fait que de l'adsorption.

Les caractéristiques de cet appareillage B.E.T. respectent les deux obligations précédentes :

- le volume géométrique V_α est grand devant V_β et V_γ :

$$V_\alpha = 440 \text{ cm}^3 \quad V_\gamma = 0,8 \text{ cm}^3 \quad V_\beta \simeq 25 \text{ cm}^3$$

$$c(20^\circ\text{C}) = 0,539 \quad \gamma(20^\circ\text{C}) \simeq 0,001 \quad \beta(\text{total}) \simeq 0,080$$

En particulier, le volume V_β doit être le plus faible possible car, étant la somme de trois volumes portés à des températures différentes, l'erreur commise sur le coefficient β est maximale.

- le krypton est liquéfié dans un piège de petites dimensions, avant d'être introduit dans le volume V_α ce qui permet de ne mettre en oeuvre que des pressions de krypton P_i nettement inférieures à P_o .

- l'enceinte volumétrique ne contient ni rodage ni robinet à vide pour éviter toute perte de krypton aussi minime soit-elle.

- le liquide manométrique, en l'occurrence du mercure bi-distillé, est constamment débarrassé de ses gaz occlus dans des chambres de dégazage lors de sa montée dans les vannes à mercure, les jauges de MacLeod et le volume-étalon.

- tous les niveaux de fermeture ou d'ouverture des vannes à mercure, des jauges de MacLeod et du volume-étalon, sont précisés par des repères sur tube capillaire ou des contacts électriques avec voyant lumineux.

Ceci permet de déterminer le volume géométrique V_α avec une erreur relative faible : $\frac{\Delta V_\alpha}{V_\alpha} < 0,2 \%$

- lors de la mesure B.E.T., le niveau du bain dans les vases Dewar est gardé constant grâce à des repères figurés par un ergot en pyrex soudé sur la canalisation.

- la lecture des pressions dans les deux jauges de MacLeod se fait par la méthode quadratique. Les capillaires des branches ouverte et fermée sont donc identiques. Celles-ci sont constituées par des capillaires de précision ne nécessitant aucun étalonnage préalable : $\phi_{\text{int.}} = 1 \pm 0,01 \text{ mm}$

- la valeur du volume-étalon est déterminée par gravimétrie au mercure avant l'assemblage de l'appareil. Sa manipulation entre sa position haute et sa position basse permet d'introduire un étalon volumétrique dans les équations P, V, T.

- l'échantillon à analyser étant parfaitement dégazé et le niveau des bains cryogéniques ajusté, la valeur des coefficients α et β est déterminée d'une façon très précise grâce à l'utilisation conjointe du volume-étalon et d'hélium qui ne s'adsorbe pas à 78°K.

- la température exacte du bain liquide est prise par un thermomètre à oxygène pur. Cette détermination est rendue nécessaire parce que la pression de vapeur saturante de krypton P_0 varie sensiblement pour de faibles fluctuations de la température de l'azote liquide autour de 78°K.

- finalement, l'ensemble de l'appareillage B.E.T. est placé dans une salle thermostatée.

ANNEXE VI

DETERMINATION PYCNOMETRIQUE DE LA DENSITE ET DE LA POROSITE

DE MATERIAUX CERAMIQUES POREUX OU PULVERULENTS

L'échantillon, placé dans la cuve du pycnomètre, est dégazé par traitement thermique sous vide ($t = 350^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$; 10^{-6} mm/Hg).

Après refroidissement, le liquide pycnométrique (benzène) est introduit sous vide. Quand la pression atmosphérique est admise au-dessus de la cuve, il pénètre dans les pores du solide.

Par la suite, le pycnomètre est assemblé et le niveau de benzène ajusté. Il est placé alors dans un thermostat à $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ puis, après la mise en équilibre de la température, pesé. On connaît dès lors :

Mo : masse du produit sec et désorbé

Vo : volume absolu de l'échantillon

Il est nécessaire d'atteindre encore deux données :

a - La masse de l'échantillon immergé dans le benzène, μ , est calculée à partir de la relation

$$\mu = Mo - Vo d_4^{25}$$

(d_4^{25} : densité du liquide pycnométrique)

b - La masse de l'échantillon imbibé de benzène m_h est obtenue de la façon suivante :

A sa sortie du pycnomètre, l'échantillon imbibé de benzène est égoutté sur une grille en pyrex fixée dans un pèse-filtre. Celui-ci contient initialement quelques centimètres cubes de benzène liquide qui assurent une pression de vapeur saturante dans son enceinte.

L'ensemble est pesé puis l'échantillon est enlevé. Une nouvelle pesée permet de déterminer m_h .

Les différents paramètres sont alors obtenus par un calcul simple :

Densité absolue :

$$\rho = \frac{M_o}{V_o}$$

Densité apparente :

$$\rho_a = \frac{M_o}{V_a} = \frac{M_o \cdot d_4^{25}}{m_h - m}$$

(V_a : volume apparent)

Volume apparent V_a

$$V_a = \frac{m_h - m}{d_4^{25}}$$

Porosité totale

$$\pi (\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right)$$

Porosité ouverte

$$v (\%) = 100 \cdot \left(\frac{m_h - M_o}{m_h - m}\right)$$

Porosité fermée

$$w (\%) = \pi - v$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.H.J. BROERS *Thèse, Amsterdam, (1958)*
- 2 - P.F. VAN VELDEN *Trans. Faraday Soc. (63), 175 (1967)*
- 3 - G. OUTHIER *C.R. Ac. Sc. Paris, 26.7.1965*
- 4 - A.V. L'VOV, O.E. MAKAROV, B.M. IL'IN *Zh. Prikl. Khim. 40 (4) (1967) 917*
- 5 - J.K. TRUITT, O.L. CONNALLY, M.S. BAWA *U.S. Patent, 3/421/865, 14.1.1969*
- 6 - N.N. SEMENOV, T.V. ZABOLOTSKII *Izv. Sibirsk Otl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk.3, 31 (1964)*
- 7 - P.F. VAN VELDEN, Ch. A. KRUSSINK *Internal. Report CL 65/75, Central Labor. T.N.O. Juillet 1965*
- 8 - WEYBERG *C. Mines, 645 (1906)*
- 9 - J. THERY, A.M. LEJUS, D. BRIANCON, R. COLLONGUES *Bull. Soc. Chim. Fr. (1961) 273*
- 10 - A.M. LEJUS et R. COLLONGUES *C.R. Ac. Sc. 254 (1962) 2005*
- 11 - A.M. LEJUS *Thèse, Paris (1964)*
- 12 - R. COLLONGUES, J. THERY, A.M. LEJUS *Bull. Soc. Fr. Céram. 66 (1965) 103*
- 13 - H.A. LEHMANN, H. HESSELBARTH *Z. anorg. allg. Chem. 313 (1961) 117*
- 14 - Idem *Ibidem 315, (1962) 14*
- 15 - K. TORKAR, H.P. FRITZER & H. KRISHNER *Proc. 2 nd Conf., Brit. Céram. Soc. (1963) ; Academic Press Inc. (1965)*
- 16 - J. PÂRIS *Thèse, Lyon (1963)*
- 17 - A. HUMMEL *J. Amer. Ceram. Soc. 34 (1951) 235*
- 18 - L. DEBRAY, A. HARDY *C.R. Ac. Sc. 251 (1960) 726*
- 19 - E.F. BERTAUT, A. DELAPALME, G. BASSI, A. DURIF-VARAMBON & J.C. JOUBERT *Bull. Soc. Minér. Crist. 88 (1965) 103*
- 20 - M. MAREZIO, J.P. REMEIK *J. Chem. Phys. 44, 8 (1966) 3143*
J. Chem. Phys. 44, 9 (1966) 3348
- 21 - C.M. CHANG & J.L. MARGRAVE *J. Amer. Chem. Soc. 40, 8 (1968) 2020*
- 22 - V.A. KOLESOVA *Izv. Akad. Nauk-SSSR, Otdel. Khim. Nauk. (1962) 2082*

- 23 - E. KORDES
Z. Krist. 91 (1935) 193
- 24 - L. DEBRAY, P. HAGENMULLER
C.R.Ac. Sc. 250 (1960) 3847
- 25 - R. DATTA & R. ROY
J.Amer. Ceram.Soc. 46 (81) (1963) 388
- 26 - R.A. VAN NORDSTRAND, W.P. HETTINGER
C.D. KEITH
Nature 177 (1956) 713
- 27 - H. GINSBERG, W. HUTTIG & H. STIEHL
Z. anorg. allg.Chem. 318 (1962) 239
- 28 - H. SAALFELD, B.B. MEHROTRA
Naturwiss. 53, 5 (1966) 128
- 29 - N.N. SEMENOV, A.G. MERKULOV
& A.G. FOMIN
Redk. Shchelschnye Elem. Sb. Dokl. Vses. Sovesch. 2nd Novosibirsk (1964) pub.1967 100
- 30 - T.F. FEDOROV, F.I. SCHAMRAI
Redkie Shchelschnye Elem. Akad.Nauk.SSSR (1958) 25
- 31 - A.V. CHRISTENSEN, K.C. CONWAY
& K.K. KELLEY
U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. n° 5565 (1960) 7
- 32 - K.K. KELLEY, R. BARANY & M.F. KOEHLER
Ibidem, n° 5711 (1961) 14
- 33 - P. TARTE
C.R. Ac. Sc. 254 (1962) 2008
Silic. Ind. 18 (718) (1963) 545
Spectrochim. Acta 23 A (7) (1967)
- 34 - V.A. KOLESOVA
Optica i Spektr. 10 (1961) 414
- 35 - M. KRISHNA MURTY, E.M. KIRBY
J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962) 324
- 36 - R.A. SCHROEDER & L.L. LYONS
J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966)
- 37 - G.A. DORSEN
Anal. Chem. 40 (6) (1968) 971
- 38 - J.M. RECAPET
Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon (1964)
- 39 - E.I. MASLOVA
Chem. Absts. 14. 114b Janvier/Juin 1964
- 40 - G.J. JANZ, A. CONTE
Electrochim. Acta, 9 (1964) 1269
- 41 - G.H.J. BROERS, M. SCHENKE
5th Intern. Power Sources Symp. Brighton Sussex (1966)
- 42 - E. THILO, W. GESSNER
Z. anorg. Allg. Chem. 345, (1965) 151
- 43 - W. GESSNER
Z. anorg. allg. Chem. 352, (1967) 145
- 44 - J. DUBOIS
Thèse, Paris (1965)
- 45 - J. AUBRY, F. KLEIN
Chim. & Ind. 103 (73) (1970) 1643
- 46 - Brevet Français
1.502-000 (18 Novembre 1967)
- 47 - A. SALVADORI, M. LOUICHON, C. LE BRAS
C.R. 2ème Journées intern. Etudes des Piles à combustible, Bruxelles (1967) 392
- 48 - P. BARRET
"Reactivity of Solids" Ed. (J.H.) de Boer Elsevier (1960) 178
- 49 - R. STREIFF
Thèse, Nancy, (1967)
- 50 - P. BARRET, R. PERRET & R. de HARTOULARI
C.R.Ac. Sc. 248 (1959) 2862
- 51 - H.J. GALLAGHER
"Reactivity of Solids" Ed. G.M. Schwab, Elsevier (1964) 192

- 52 - D.M. CHIZHIKOV, I.N. KARYAZINA
& L.I. BLOKHINA
Izv. Akad. Nauk.SSSR, Metal, 1,
(1969) 120
- 53 - E.I. MOSLOVA & I.S. LILEEV
Izv. Sibir. Otded. Akad. Nauk.SSSR,
8, (1958) 71
- 54 - G.J. JANZ & M. LORENTZ
J. Chem. Eng. Data, 9 (1964) 94
- 55 - G. PAPIN, M. MICHAUD & R. BOUAZIZ
C.R. Ac. Sc. Paris (1969) 18
- 56 - T. KONDOW & K. TAMARU
Z. Physik. Chem. 50 (1965) 22
- 57 - P. BARRET
C.R. Ac. Sc. Paris 266 (1968) 856
- 58 - K.L. MAMPEL
Z. physik. Chem. A (187) 43 (1940) 235
- 59 - W. KOMATSU
"Reactivity of Solids" Ed. G.M. Schwab,
Elsevier, (1964) 182
- 60 - F.J. BROMWICH
*"Introduction to the Theory of infinite
series"* Mac Millan, Londres, (1926)
- 61 - V.F. ZHURAVLEV, I.G. LESOKHIN
& R.G. TEMPELMAN
J. Appl. Chem. URSS, 21, 9 (1948) 887
- 62 - R. PLESSNER
Proc. Phys. Soc. B 69 (1956) 1261
- 63 - R.C. STREET & J.C. WOOLLEY
Proc. Roy. Soc. Londres, 4, 62 (1949) 562
- 64 - J.S. ANDERSON & K.J. GALLAGHER
"Reactivity of Solids" Ed. J.H. de Boer
Elsevier, (1960) 222
- 65 - P. BARRET
C.R. Ac. Sc. PARIS 266 (1968) 168
- 66 - R. de HARTOULARI
C.R. Ac. Sc., Paris 267 (1968) 440
- 67 - J.H. de BOER & E.J.W. VERWEY
Proc. Phys.Soc. Londres 49 (1937) ex.p.59
- 68 - E.J.W. VERWEY, P.W. HAIJMANN,
F.C. ROMELIJN & C.W. VAN OOSTERHOUT
"Controlled-Valency Semiconductors", Phi-
lips Res. Repts-5, (1950) 173
- 69 - V.S. SAVIN, V.T. SEREBRYANSKI
& N.A. FEDOTOV
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mat. 4,
2, (1968) 527
- 70 - S. PIZZINI, R. MORLOTTI & V. WAGNER
J. Electrochem. Soc. 116, 7 (1969) 915
- 71 - Y. IIDA
J. Amer. Ceram. Soc. 43, 1 (1960) 11
Idem " " " 43, 3 (1960) 171
- 72 - A. MERLIN & J.S. TEICHNER
C. R. Ac. Sc. Paris, 236 (1952) 1892
- 73 - R. WARD, J.D. STRUTHERS
J. Amer. Chem. Soc. 59 (1937) 1849
- 74 -
"Gmelins Handbuch der anorganische Chemie"
vol. IV "Nickel", (1966) 997-1004
- 75 - A. MALVE
Rapport D.E.A. , Nancy, (1970)
- 76 - H.P. ROOKSBY
Nature, Londres, 152 (1943) 304
- 77 - *Idem*
Acta Cryst. 1 (1948) 226
- 78 - C.J. TOUSSAINT & G. VOS
Acta Cryst. 1 (1968) 187
- 79 - J.B. GOODENOUGH, D.G. WICKHAM
& W.J. CROFT
J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press,
5 (1958) 107

- 80 - P. VERGNON *Thèse, Lyon (1966)*
- 81 - S. BRUNAUER, P.H. EMMET & E. TELLER *J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309*
- 82 - M.M. DUBININ *Quart. Rev. Chem. Soc. 9, 101 (1959)*
Chem. Rev. 60, (1960) 235
- 83 - M. LOUICHON, C. LE BRAS *D.E.T.N. de Gaz de France, communication
personnelle (1970)*
- 84 - F. JUILLET *Thèse, Lyon, (1961)*
- 85 - S. KRUYER *Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 1758*
- 86 - J.P. GALLET, R.A. PÂRIS *Anal. Chim. Acta 39, 31 (1967) 341*
- 87 - HORAN & DUANE *J. Amer. Chem. Soc. 63, (1941) 3553*
- 88 - V.G. SCHEVSHCHUK, B.N. LEBEDINSKII *Zh. Neorg. Khim. 12, 4 (1967) 1103*
12, 8 (1967) 2234
- 89 - V.A. KOLESOVA, L.K. SACHENKO-SAKUN, I.V. GUSEVA *Zh. Neorg. Khim. 12, 11 (1967) 3220*
- 90 - N.P. KOTSUPALO, I.V. GUSEVA, O.G. EVTEEVA, I.S. LILEEV *Redk. Shchel. Elem. Sb. Dokl. Vses. Sovesh. 2nd Novosibirsk (1964) Pub. (1967) 230-241*
- 91 - E.S. PETROV *Bul. Inst. Politehnic. Iasi, 6 (1961) 103*
- 92 - P. BARRET *Conf. Inst. Chim. Strasbourg, sept. 1968*
- 93 - P. BARRET *Cinétique des réactions dans les systèmes hétérogènes*
- 94 - "Chemistry of Solid State" Ed. W.E. Garner, Butterworths, Londres 1958
- 95 - E.G. PROUT & F.C. TOMPKINS *Trans. Faraday Soc. 43 (1947) 148*
- 96 - M. AVRAMI *J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103; 8, (1940) 215*
9 (1941) 177
- 97 - B.V. EROFEEV *C.R. Ac. Sc. URSS 52 (1946) 511*
- 98 - B.V. EROFEEV *"Reactivity of Solids" Ed. J.H. de Boer, Elsevier (1960) 275*
- 99 - W. JANDER *Z. anorg. Chem. 186 (1930) 1*
- 100 - B. SERIN & R.T. ELLICKSON *J. Chem. Phys. 8 (1940) 143*
- 101 - A.M. GINSTLING & B.I. BROUNSHTEIN *J. Appl. Chem. URSS 23 (1950) 1327*
- 102 - R.M. BARRER *Phil. Mag. 35, 12 (1944) 802*
- 103 - G. VALENSI *C.R. Ac. Sc. 202, 4 (1956) 309*
- 104 - R.E. CARTER *J. Chem. Phys. 34, 9 (1961) 1211*
- 105 - E.A. GEISS *J. Amer. Ceram. Soc., 46, 5 (1963) 314*
- 106 - G. TAMMANN *Z. anorg. Chem., 178 (1928)*
- 107 - HUTTIG *Angew. Chem. 49, 882*
- 108 - G. TAMMANN *Z. anorg. Chem. 149, 21 (1925)*
- 109 - C. KROGLER & G. ZIEGLER *Glastech. Ber. 26, 11 (1953) 346, 27, 6, (1954) 195*
- 110 - S.F. HULBERT, R.H. SMOAK & D. BROSNAN *"Reactivity of Solids" Ed. J.W. Mitchell, Wiley, Interscience (1968)*

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>		1
 <u>CHAPITRE I - DEFINITION ET PROPRIETES D'UN NOUVEAU COMPOSE CERAMIQUE</u>		
<u>STABLE</u>		
I - <u>Réactivité de l'alumine dans les fontes de carbonates alcalins</u>		5
II - <u>Les aluminates de lithium - Données bibliographiques</u>	.	8
III - <u>Etude de la stabilité de l'aluminate de lithium gamma dans les conditions de fonctionnement d'une pile à gaz</u>		13
III.1 - <u>Stabilité dans les mélanges de carbonates alcalins fondus</u>		13
III.2 - <u>Stabilité structurale</u>		18
III.3 - <u>Stabilité en présence des matériaux d'électrode</u>		20
III.3.1 - <u>Les oxydes semi-conducteurs</u>		20
III.3.2 - <u>Les cas des cathodes en argent</u>	..	22
III.4 - <u>Action des gaz</u>		34
III.5 - <u>Conclusion</u>		34
IV - <u>Revue des différentes méthodes de préparation de l'aluminate de lithium gamma</u>		35
 <u>CHAPITRE II - CINETIQUE ET MECANISME DE LA REACTION A L'ETAT SOLIDE DU CARBONATE DE LITHIUM ET DE L'ALUMINE</u>		
I - <u>Les réactions à l'état solide</u>		37
II - <u>Avancement de la réaction à l'état solide étudiée</u>		38

III - <u>Techniques de l'étude</u>	40
III.1 - Particularités expérimentales des réactions de décomposition	41
III.2 - Choix d'un type de thermobalance	43
III.3 - Particularités de la thermobalance Adamel	45
III.4 - Analyse radiocristallographique	46
III.5 - Préparation des échantillons	47
III.6 - Les différents types d'échantillons .	48
III.7 - Conduite des essais thermogravimétri- ques	50
IV - <u>Essais sous pression atmosphérique d'air</u>	52
IV.1 - Travaux antérieurs	52
IV.2 - Résultats expérimentaux	53
IV.3 - Modèle expérimental de l'avancement de la transformation globale	56
IV.4 - Influence de la granulométrie des constituants et de la composition des échantillons	60
IV.4.1 - Diffusion	62
IV.4.2 - Décomposition isotherme	71
IV.5 - Examen du régime de diffusion	75
V - <u>Etude des cas-limites expérimentaux</u>	87
V.1 - Essais sous pression atmosphérique d'anhydride carbonique	87
V.2 - Essais sous vide	91
VI - <u>Conclusion</u>	93

CHAPITRE III - FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINATE DE LITHIUM GAMMA

I -	<u>Les différentes possibilités de fabrication</u>	95
	I.1 - Introduction	95
	I.2 - Réactions alumine/carbonate de lithium	96
II -	<u>Le procédé de fabrication</u>	100
	II.1- Influence de plusieurs paramètres	100
	II.2- Mode opératoire	102
III -	<u>Analyse et contrôle de la fabrication</u>	103
	III.1- Analyse de l'aluminate de lithium	103
	III.2- Mise en évidence des impuretés lithiées	105
	III.3- Origine du lithium non combiné	107
	III.4- Dosage des impuretés lithiées	108
	III.4.1 - Introduction	108
	III.4.2 - Séparation du lithium non combiné ...	109
	III.4.3 - Base du dosage actuel	109
	III.4.4 - Etude de la mise en solution du li- thium libre	110
	III.4.5 - Définition du dosage des impuretés lithiées	127

CHAPITRE IV - EXAMEN DE QUELQUES PROPRIETES CERAMIQUES DE L'ALUMINATE
DE LITHIUM GAMMA

I - <u>Introduction</u>	131
II - <u>Dilatation thermique</u>	132
II.1 - Obtention des éprouvettes	132
II.2 - Dilatation d'éprouvettes de 20 mm	134
II.3 - Dilatation d'éprouvettes de 65 mm	135
II.4 - Conclusion	137

III - <u>Expansion thermique des pâtes électrolytiques</u>	138
IV - <u>Résistivité électrique de l'aluminate de lithium</u>	
<u>gamma</u>	140
IV.1 - Technique de mesure	140
IV.2 - Résultats	141
IV.3 - Interprétation	141
IV.4 - Conclusion	142
V - <u>Surface spécifique</u>	143
V.1 - Appareillage B.E.T.	143
V.2 - Préparation des échantillons	144
V.3 - Surface spécifique d'échantillons d'alumi- nate de lithium gamma	146
V.4 - Isothermes d'adsorption - Microporosité ...	147
VI - <u>Frittage</u>	149
VI.1 - Limites de l'étude	149
VI.2 - Technique	150
VI.3 - Résultats	150

<u>CONCLUSIONS</u>	153
--------------------------	-----

FIGURES

RESULTATS NUMERIQUES

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LES PILES A GAZ DE HAUTE TEMPERATURE :
électrolyte de carbonates alcalins fondus.

NOM de l'Etudiant : KLEIN Francis

Nature de la Thèse : Doctorat ès Sciences Appliquées.

Vu, Approuvé et Permis d'Imprimer,

Nancy, le 26 Décembre 1970,



Le Doyen

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "J. Aubry". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 12 Février 1971 au
Service de Documentation du Laboratoire
de Métallurgie et Chimie du Solide asso-
cié au CNRS sous n° 26 - Parc de Saurupt

NANCY

Dépôt légal n° 15 - Faculté des Sciences, Editeur

4ème trimestre 1970
